Journal für praktische Chemie

N. F. Band 157, Heft 4—7 — 23. Januar 1941

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

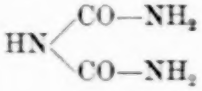
Theorie der Biuretreaktion

Von **Paul Pfeiffer** und **Sigwart Saure**

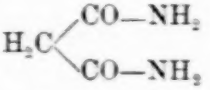
(Eingegangen am 29. Oktober 1940)

Im Jahre 1848 fand G. Wiedemann[1]) die interessante Tatsache, daß eine wäßrige Lösung von Biuret mit Kupfersalzen und Natron eine schöne rote Farbreaktion gibt. Eine entsprechende Farbreaktion der Proteine hatte F. Rose[2]) bereits im Jahre 1835 beschrieben. Man nannte sie später die „Biuretreaktion der Eiweißkörper".

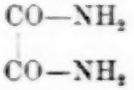
In eingehenden Untersuchungen hat sich von 1896 ab insbesondere H. Schiff[3]) mit der Biuretreaktion befaßt. Er stellte fest, daß das Biuret und seine Derivate keine isolierte Stellung im Verhalten gegen Kupfersalze und Alkali einnehmen, daß sich diesen Verbindungen vor allem Malonamid und Oxalamid mit zahlreichen Derivaten anschließen. Als wichtigste Grundtypen, welche die Biuretreaktion geben, sind also nach ihm die folgenden anzusehen:



Biuret



Malonamid



Oxalamid

H. Schiff studierte auch die „Biuretreaktion der Eiweißkörper" und fand, daß beim Behandeln der Eiweißkörper (Eiereiweiß, Blutalbumin) in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit Verbindungen entstehen, die die Biuretreaktion nicht mehr geben.

---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **68**, 323 (1848).

[2]) Pogg. Ann. **18**, 132 (1833).

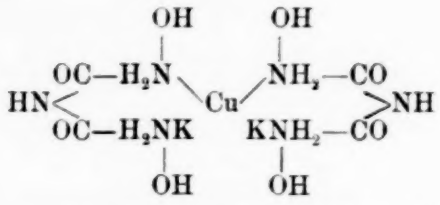
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 298, 1354 (1896); Liebigs Ann. Chem. **292**, 236 (1897); **319**, 300 (1901); **352**, 73 (1906).

Vor allem aber gelang es H. Schiff, das rote Salz zu isolieren, welches sich aus Biuret, Kupfersulfat und Kali bildet. Es besitzt nach seinen Analysen die Zusammensetzung:

$$2\,C_2H_5O_2N_3,\ 2\,KOH,\ Cu(OH)_2,$$

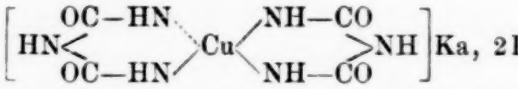
die von anderer Seite später bestätigt werden konnte.

Die Konstitutionsformel des Salzes schreibt er folgendermaßen:



Nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen ist aber eine derartige Formulierung nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Frage nach der Konstitution des Kupferbiuretkaliums bedeutet die von L. Tschugaeff[1]) 1907 aufgestellte Formel:

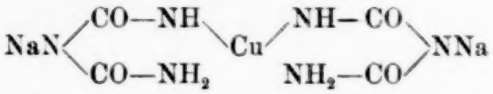


sie läßt vor allem klar erkennen, daß es sich bei dieser Verbindung um ein inneres Komplexsalz handelt; doch ist die Annahme, daß die Kaliumatome valenzmäßig zu den Stickstoffatomen gehören, sicherlich nicht zutreffend.

W. Traube[2]) (von 1922 ab) hat vor allem das Verdienst, zahlreiche neue Salze der Kupferbiuret-säure $[CuC_2H_3O_2N_3]H_2$ dargestellt zu haben; so beschreibt er die Verbindungen:

$$[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2]\,[Cu(NH_3)_4] \quad \text{und} \quad [Cu(C_2H_3O_2N_3)_2]\,[Cu\,en_2],$$

in denen sowohl im positiven wie im negativen Radikal Kupfer das Zentralatom ist. Die von ihm für Kupfer-biuret-natrium aufgestellte Konstitutionsformel:



bedeutet gegenüber der von L. Tschugaeff einen Rückschritt.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1973 (1907).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1908 (1922); **60**, 43 (1927); **68**, 1400 (1935).

Auf Grund eingehender chemischer und physikochemischer Untersuchungen hat in neuerer Zeit **Mary M. Rising**[1]) das Problem der Biuretreaktion ganz wesentlich gefördert. Sie bestätigte die Angaben von **H. Schiff** und isolierte u. a. Kupferkomplexsalze des Malonamids, Äthyloxamids und Diäthyloxamids, die sich — wie es nach **H. Schiff** zu erwarten war — ihrer Zusammensetzung nach dem Kupfer-biuret-kalium an die Seite stellen:

$[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2]K_2$
Kupfer-biuret-kalium,
rosenrote Blätter

$[Cu(C_3H_4O_2N_2)_2]Na_2$
Kupfer-malonamid-natrium,
rosafarbenes Pulver

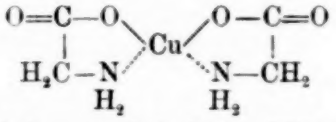
$[Cu(C_4H_6O_2N_2)_2]Na_2$
Kupfer-monoäthyloxamid-natrium,
rosafarbene Krystalle

$[Cu(C_6H_{10}O_2N_2]Na_2$
Kupfer-diäthyloxamid-natrium,
dunkelblaue Krystalle

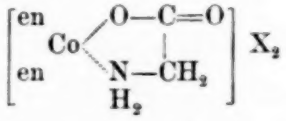
Die von **M. M. Rising** aufgestellten Konstitutionsformeln dieser Komplexsalze sollen erst später erörtert werden.

Wir selbst versuchten die Konstitution der „Biuretkomplexsalze" dadurch aufzuklären, daß wir diese Verbindungen in nahe konstitutionelle Beziehungen zu einfachen inneren Komplexsalzen brachten, deren Konstitution eindeutig feststeht.

Ausgangspunkt unserer Überlegungen und Versuche ist das Glykokoll-kupfer, für das **H. Ley**[2]) seinerzeit die Formel:



aufgestellt und wohl begründet hat. Mit dieser Formel steht die anomale Farbe der Verbindung, wie auch ihre nur geringfügige elektrolytische Dissoziation in wäßriger Lösung in bester Übereinstimmung. Auch zeigen die von **Meisenheimer**[3]) aufgefundenen Komplexsalze



[1]) J. biol. Chem. **80**, 709 (1928); **89**, 1 (1930); **99**, 755 (1933); J. Amer. chem. Soc. **56**, 1178 (1934).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 354 (1909); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **10**, 954 (1904).

[3]) Liebigs Ann. Chem. **438**, 261 (1924).

ganz eindeutig, daß der Glykokollrest $-O.CO.CH_2.NH_2$ in den Schwermetallsalzen zweizählig auftritt; denn nur unter dieser Voraussetzung hat Kobalt in den Meisenheimerschen Salzen die Koordinationszahl 6, die ja typisch für sämtliche Kobaltikomplexe ist.

Denken wir uns nun im Glykokoll und den übrigen α-Aminosäuren die Hydroxylgruppe durch den Aminrest NH_2 ersetzt, so kommen wir zu den Aminosäureamiden

$$NH_2—\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CO—NH_2$$

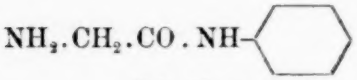
Daß diese Amide mit Kupfersalzen und Alkali rote Farbenreaktionen geben, ist bereits von H. Schiff gezeigt worden. Aber erst M. M. Rising und P. S. Yang[1]) haben in neuerer Zeit Kupferkomplexsalze von α-Aminosäureamiden in fester Form isoliert. Sie sind alkalifrei und entsprechen den Formeln:

$(C_3H_7ON_2)_2Cu$ *l-Alaninamid-kupfer*, orangerot

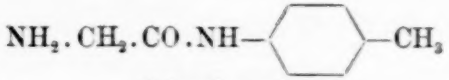
$(C_6H_{13}ON_2)_2Cu$ *d,l-Leucinamid-kupfer*, rot

Das Kupfersalz des Glycinamids ist nach ihnen ein bläulich-rosa gefärbtes, amorphes Pulver.

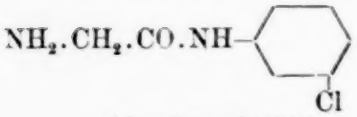
Diese Klasse komplexer Kupfersalze haben wir weiter ausgebaut. Es gelang uns, die Kupfersalze der folgenden Glycinanilide in krystallisierter Form darzustellen:



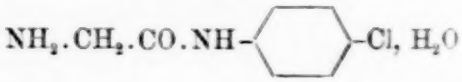
Schmelzpunkt 62°



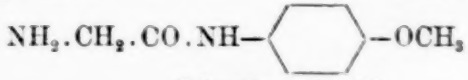
Schmelzpunkt 95°



Schmelzpunkt 53°



Schmelzpunkt 76°



Schmelzpunkt 90°

Von diesen Aniliden sind die chlor- und methoxylhaltigen Verbindungen neu. Sie bilden sich leicht durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloracetylderivate der entsprechenden aromatischen Amine.

---

[1]) J. biol. Chem. **99**, 755 (1932/33).

Wie aus der folgenden Zusammenstellung unserer Kupferkomplexsalze hervorgeht:

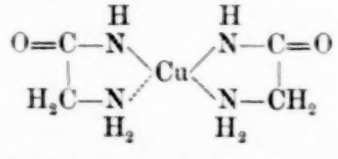
$(C_8H_9ON_2)_2Cu$, $2\frac{1}{2}H_2O$	*Glycin-anilid-kupfer*, rotstichig violette Krystalle
$(C_9H_{11}ON_2)_2Cu$, $1H_2O$	*Glycin-p-toluidid-kupfer*, violette Krystalle
$(C_8H_8ON_2Cl)_2Cu$, $1H_2O$	*Glycin-m-chloranilid-kupfer*, violette Krystalle
$(C_8H_8ON_2Cl)_2Cu$, $1H_2O$	*Glycin-p-chloranilid-kupfer*, tief violette Krystalle
$(C_9H_{11}O_2N_2)_2Cu$, $6H_2O$	*Glycin-p-anisidid-kupfer*, tief blauviolette Krystalle

sind sie rotstichig violett bis blauviolett gefärbt; ihre Farbe ist also, bedingt durch die Arylierung der Säureamidgruppe tiefer als die Farbe der Rising-Yangschen Salze. Am tiefsten farbig ist die methoxylhaltige Verbindung. Beim Erhitzen verlieren sie sämtlich unter mehr oder weniger starker Aufhellung ihrer Farbe ihren Wassergehalt. Am stärksten ist die Aufhellung beim Anisididkörper, dessen Farbe von tief blauviolett in hell grauviolett übergeht. In Wasser sind die Salze schwer löslich oder fast unlöslich.

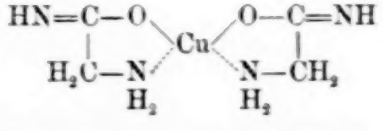
Unsere Versuche auch Glycin-p-nitranilid (Schmp. 157°) und Glycin-α-naphthylamid (Schmp. 108°) in ihre Kupferkomplexsalze überzuführen, gaben kein positives Resultat (siehe den Versuchsteil).

Für die Formulierung der Komplexsalze der Aminosäureamide bestehen zwei Möglichkeiten, die durch die folgenden beiden Formelbilder wiedergegeben werden (Beispiel: Glycinamid-kupfer):

I



II

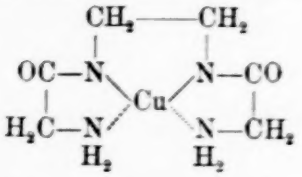


Entweder ist also in diesen Salzen das Kupferatom von 4 Stickstoffatomen oder aber von 2 Stickstoffatomen und 2 Sauerstoffatomen umgeben.

Um zwischen den beiden Formeln I und II zu entscheiden, haben wir eine Verbindung herzustellen versucht, in der die

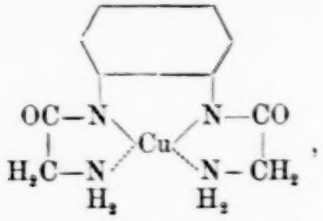
beiden NH-Stickstoffatome des Glycinamid-kupfers durch eine kurze Brücke verbunden sind. Sollte eine solche Verbindung existieren, so wäre damit die Formel I für Glycinamid-kupfer und seine Derivate sichergestellt. Denn die Formel II läßt eine solche Brückenbindung nicht zu, zumal wir ja heute wissen, daß in den Kupferkomplexsalzen mit 4-zähligem Zentralatom die 4 Liganden plan gelagert sind.

Ein Komplexsalz der gewünschten Art wäre die Verbindung:



Zu ihrer Synthese ließen wir Kupferhydroxyd auf eine wäßrige Lösung von Di-glycyl-äthylendiamin einwirken, welches seinerseits aus Di-chloracetyl-äthylendiamin und Ammoniak zugänglich ist. Es entstand eine tief rotviolette Lösung, die offenbar die gesuchte Verbindung enthielt, die aber nur in Form eines rotvioletten Films isoliert werden konnte.

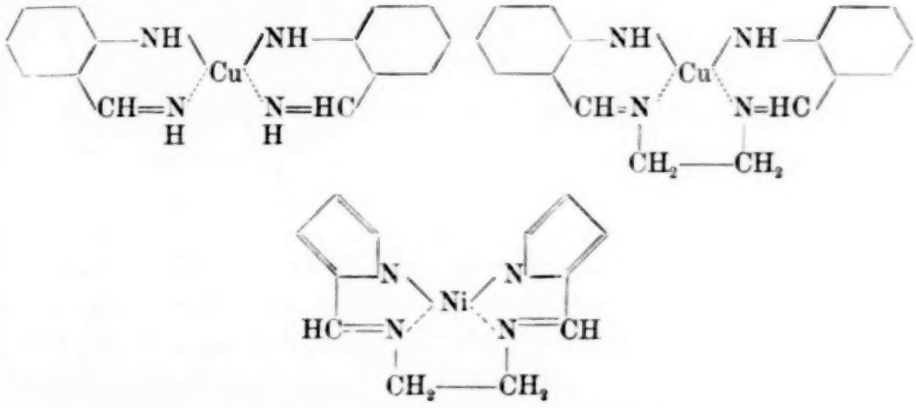
Als wir nun Di-glycyl-äthylendiamin durch Di-glycyl-o-phenylendiamin ersetzten, hatten wir vollen Erfolg. Zur Darstellung dieses Säureamids setzt man zunächst Chloracetylchlorid mit o-Phenylendiamin zum Di-chloracetyl-äthylendiamin um (Schmp. 202°) und läßt auf diese Verbindung Ammoniak einwirken. Das Di-glycyl-o-phenylendiamin, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, gibt mit Kupferacetat und Natronlauge das gesuchte Komplexsalz:



das kleine, tief blauviolette Krystalle bildet, welche $2^1/_2$ Mol. Wasser enthalten.

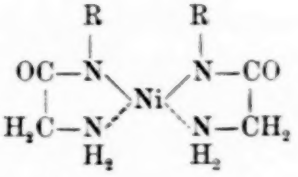
Damit ist nun die Konstitution der Kupfersalze der α-Aminosäureamide zugunsten des Schemas I entschieden. In diesen Salzen ist das Kupferatom nebenvalenzartig an die basischen NH_2-Gruppen gebunden; gleichzeitig greift es sub-

stituierend in die NH_2-Reste der Säureamidgruppen ein. Die leichte Substitutionsfähigkeit der H-Atome der Säureamidgruppen hängt damit zusammen, daß in ihnen die NH_2-Reste an die Lückensysteme C=O gebunden sind. Der entsprechende Ersatz von H-Atomen in NH_2-Gruppen, die an einer C=C-Lücke sitzen, ist von P. Pfeiffer u. W. Scholl[1]) verwirklicht worden. Sie haben u. a. die folgenden Komplexsalze beschrieben:



Den innerkomplexen Kupfersalzen der α-Aminosäureamide entsprechen nach Darstellung und Eigenschaften weitgehend die Nickelsalze dieser Amide. Zu ihrer Gewinnung läßt man auf die Aminosäureamide Nickelhydroxyd und Alkali einwirken. Zusatz von Alkali ist hier unbedingt erforderlich, während er bei der Darstellung der Kupfersalze der Reihe (bei Anwendung von Kupferhydroxyd) keine Rolle spielt.

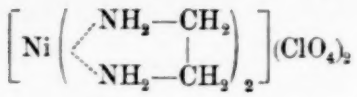
Analysiert wurden die Nickelsalze des Glycin-m-chloranilids, Glycin-p-chloranilids und Glycin-p-anisidids. Sie sind alle orangestichig rot gefärbt, gut krystallisiert und entsprechen dem Schema:



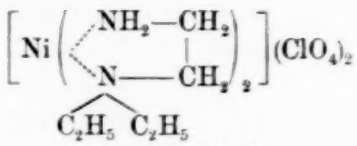
Die orangerote Farbe dieser Nickelsalze steht in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß fast alle komplexen und innerkomplexen Nickelsalze, in denen das zentrale Nickelatom

[1]) J. prakt. Chem. [2] **194**, 231 (1937).

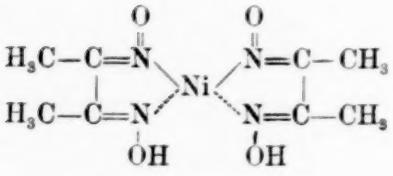
von 4 N-Atomen umgeben ist, orange bis rot gefärbt sind, wie die folgenden Beispiele zeigen:



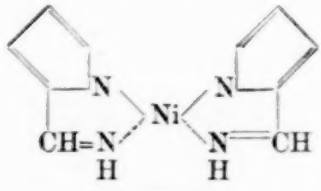
orangefarben



bichromatfarben

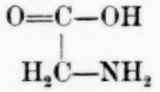


rot

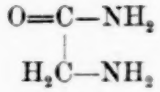


orangefarben

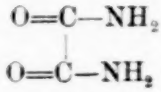
Vom Glycinamid, das sich nach diesen Ausführungen in seiner komplexsalzbildenden Fähigkeit eng dem Glykokoll anschließt, kommen wir in unserer Problemstellung — Aufklärung der Biuretreaktion — nun dadurch einen erheblichen Schritt weiter, daß wir uns in ihm die CH_2-Gruppe durch den CO-Rest ersetzt denken, also zum Oxalamid übergehen:



Glykokoll

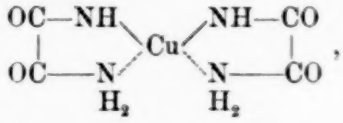


Glycinamid



Oxalamid

Es ist nicht zu erwarten, daß sich vom Oxalamid ein einigermaßen stabiles innerkomplexes Kupfersalz der Formel:



vergleichbar dem Glycinamidkupfer, ableitet, da dem Säureamid-Stickstoff erfahrungsgemäß nur eine geringe Nebenvalenzaffinität zu Schwermetallen zukommt.

So bildet Benzoylglycin:

$$C_6H_5—CO—NH—CH_2—COOH$$

kein innerkomplexes Kupfersalz. Zwar läßt sich eine Kupferverbindung des Benzoylkörpers darstellen; diese ist aber nur hellblau gefärbt, löst sich mit der gleichen hellblauen Farbe in Wasser wie Kupfervitriol und gibt in wäßriger Lösung mit

Alkali sofort eine Fällung von Kupferhydroxyd. Es liegt also ein normales Salz vor, dem die Formel:

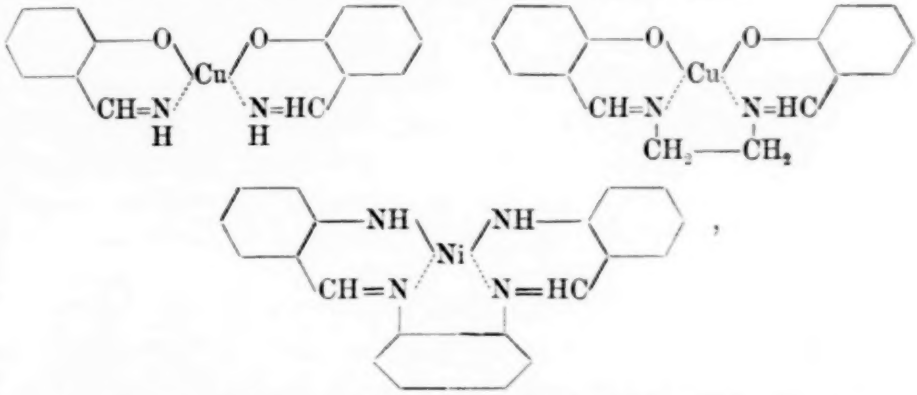
$$[C_6H_5CO{-}NH{-}CH_2{-}COO^-]_2\ [Cu(OH_2)_4]^{++}$$

zukommt.

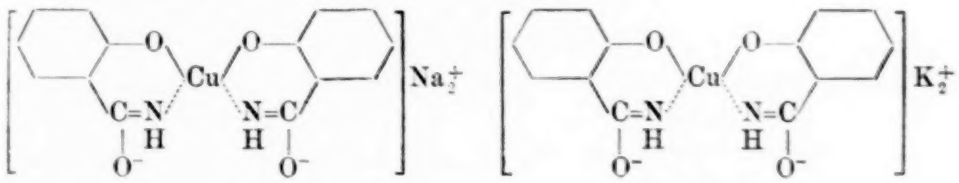
Durch einen einfachen Kunstgriff können wir aber eine Säureamidgruppe additionsfähig machen, wenn wir sie nämlich mit Alkali in die salzartige Gruppierung:

$$-\underset{\displaystyle OMe}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}NH$$

überführen. Dadurch entsteht der Iminrest $>C{=}NH$, von dem wir aus zahlreichen Untersuchungen wissen, daß er ganz besonders befähigt ist, Metallatome verschiedenster Art koordinativ zu binden[1]). Es seien hier einige Beispiele aus einer Arbeit von P. Pfeiffer[2]) und seinen Mitarbeitern angeführt:



Daß der Salzrest ONa die Additionsfähigkeit der Imingruppe nicht stört, haben P. Pfeiffer u. H. Glaser[3]) gezeigt. Sie beschreiben u. a. die Verbindungen:



violett *violett*

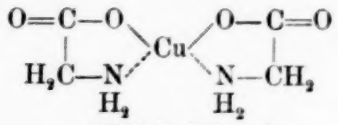
[1]) Vgl. hierzu vor allem M. M. Rising (l. c.) u. J. Feldman, Am. chem. Journ. **59**, 1657 (1937).

[2]) J. prakt. Chem. [2] **129**, 163 (1931); Liebigs Ann. Chem. **503**, 84 (1933).

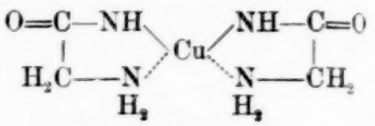
[3]) J. prakt. Chem. [2] **151**, 145 [1938].

die auch in der Farbe den typischen Biuret-kupfer-alkalisalzen nahestehen.

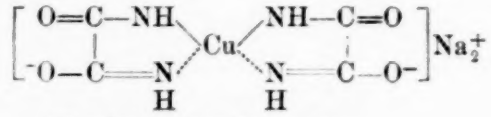
Nach diesen Überlegungen müßte also in Analogie zum Glycin-kupfer I und Glycinamidkupfer II ein Kupferoxalamidsalz der Formel III existieren:

I 

Glykokoll-kupfer

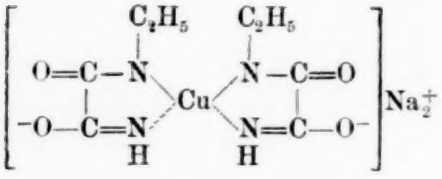
II 

Glycinamid-kupfer

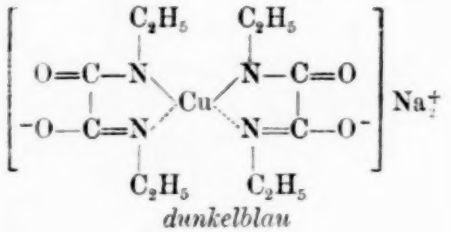
III 

Kupfer-oxalamid-natrium

In der Tat konnte M. M. Rising die beiden Komplexsalze:



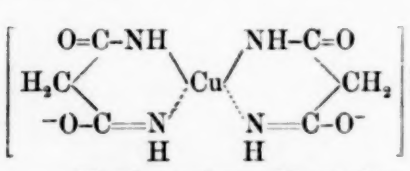
lavendelfarben



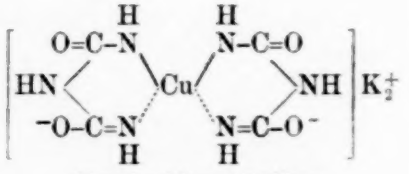
dunkelblau

isolieren.

Damit sind auch die Konstitutionsformeln der Komplexsalze des Malonamids und Biurets ohne weiteres gegeben. Dem Kupfer-malonamid-natrium von M. M. Rising und dem Kupfer-biuret-kalium von H. Schiff kommen die folgenden Formeln zu:



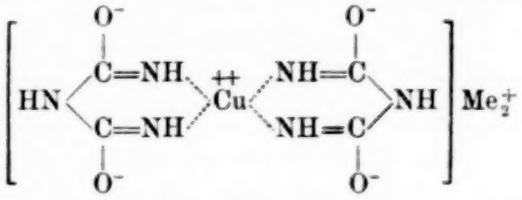
Kupfer-malonamid-natrium



Kupfer-biuret-kalium

Das Problem der Biuretreaktion ist so weitgehend gelöst. Jedenfalls ist es gelungen, die bei dieser Farbreaktion entstehenden Komplexsalze in nahe konstitutionelle Beziehung zum Glykokollkupfer zu bringen, also zu derjenigen Verbindung, von der ausgehend seinerzeit H. Ley die Theorie der inneren Komplexsalze entwickelt hat.

Notwendig ist noch ein Vergleich unserer Konstitutionsformel der Kupfer–biuret-alkalisalze mit der von M. M. Rising angegebenen Formulierung. Während wir diese Kupfersalze in Übereinstimmung mit dem Vorgehen von Tschugaeff zu den inneren Komplexsalzen rechnen, nimmt, wie die folgende Formel zeigt, Rising an, daß sie zu den Komplexverbindungen



vom Typus der Metallammoniaksalze gehören. Im übrigen aber ist die Anordnung und gegenseitige Lage der Atome in beiden Formeln identisch, verschieden ist nur die Art der Bindung der einzelnen Atome, d. h. die Anordnung der Bindungselektronen. Die beiden Formeln stellen also mesomere Grenzzustände dar. Unsere Formulierung ist jedenfalls dann vorzuziehen, wenn es sich darum handelt, die nahen konstitutionellen Zusammenhänge zwischen den Komplexsalzen des Biurets und denen der α-Aminosäuren, der α-Aminosäureamide und der aromatischen o-Aminocarbonsäureamide zur Darstellung zu bringen.

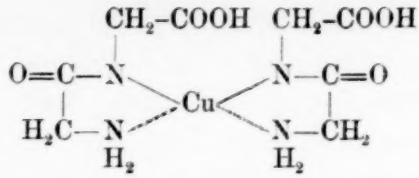
Über die Biuretreaktion der Eiweißkörper läßt sich vom konstitutionschemischen Standpunkt aus nur das mit Bestimmtheit aussagen, daß sie in Parallele zu der entsprechenden Farbenreaktion der Polypeptide gebracht werden muß, über die noch einiges mitgeteilt sei.

Das einfachste Dipeptid, das Glycyl-glycin

$$NH_2.CH_2.CO—NH.CH_2.COOH$$

gibt mit Kupferhydroxyd ein blaues Kupfersalz[1]), dessen Farbe für ein normales Salz zu tief ist. Auch die Farbe der wäßrigen Lösung des Salzes ist tiefer als die einer gewöhnlichen Kupfersalzlösung, jedoch weniger tief als die einer Lösung des Glykokollkupfers. Es liegt also ein Komplexsalz vor, dem wahrscheinlich die Konstitutionsformel

[1]) Ein solches Salz wurde bereits von E. Fischer u. E. Fourneau, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2872 (1901) beobachtet, aber nicht analysiert.



zukommt, nach der wir es mit einem Derivat des Glycinamidkupfers zu tun haben.

Fügt man zur blauen, wäßrigen Lösung des Salzes Kalilauge, so verschiebt sich die Farbe etwas nach violett hin; es findet dann Absättigung der Carboxylgruppen statt. Das Amid und das Anilid des Glycylglycins geben mit wäßrigem Kupferacetat und Alkali violette Lösungen.

Nach der für das Glycyl-glycin-kupfer aufgestellten Formel sollte Benzoyl-glycyl-glycin:

$$C_6H_5CO—NH.CH_2.CO—NH.CH_2.COOH$$

kein Kupferkomplexsalz gaben, da ja durch die Benzoylierung der additionsfähige NH_2-Rest des Glycyl-glycins in eine Säureamidgruppe umgewandelt ist, von der wir wissen, daß sie nur geringe Neigung zur Bindung an Kupfer hat. In der Tat ist die Kupferverbindung des Benzoyl-glycyl-glycins ein normales Salz von hellblauer Farbe[1])

$$[C_6H_5.CO—NH.CH_2.CO—NH.CH_2.COO]_2\,[Cu(OH_2)_4],$$

dessen hellblaue Lösungsfarbe in Wasser nicht von der einer Kupfervitriollösung unterschieden werden kann. Kalilauge fällt aus der hellblauen Lösung des Salzes sofort Kupferhydroxyd aus; dieses löst sich in überschüssiger Lauge mit tief blauer Farbe, also unter Komplexsalzbildung.

Von den Komplexsalzen der Tripeptide kennen wir bisher nur die blauviolette Kupfer-natriumverbindung des Sarkosyl-glycyl-glycins:

$$(C_7H_{10}O_4N_3)_2CuNa_4,\ 2H_2O,$$

die von J. Feldman[2]) dargestellt worden ist.

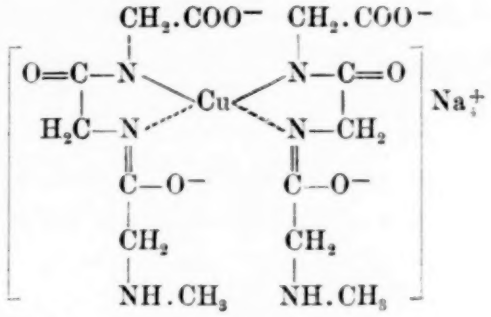
Für diese Verbindung kommen in erster Linie die folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht, zwischen denen nicht entschieden werden kann. Nach der zweiten Formel, die in

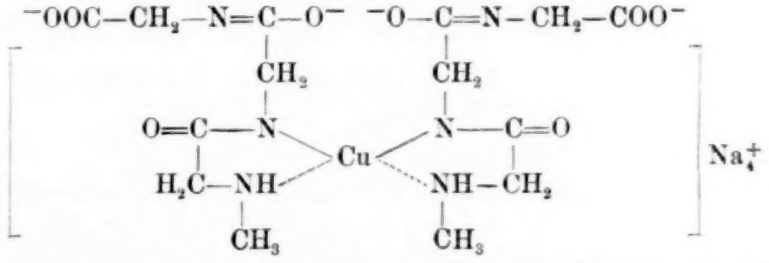
---

[1]) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] 26, 191 (1882), gibt den Wassergehalt zu $3^1/_2$ Mol. H_2O an.

[2]) J. Amer. chem. Soc. 59, 1657 (1937).

mesomerer Schreibweise von J. Feldman vertreten wird, käme das Tripeptid-komplexsalz in nahe konstitutionelle Beziehung zum Kupfersalz des Glycyl-glycins.





Auch von höheren Polypeptiden sind schon eine Reihe von Kupferalkalikomplexsalzen bekannt, die alle violett bis rosa gefärbt sind[1]). Es müssen aber noch weitere Untersuchungen abgewartet werden, bis für sie eindeutige Konstitutionsformeln aufgestellt werden können.

Eine Überraschung erlebten wir, als wir Acetyl-glycin-anilid

$$CH_3.CO{-}NH.CH_2.CO{-}NH.C_6H_5$$

mit wäßrigem Kupferacetat und Alkali behandelten. Es entstand keine violette bis blaue, sondern eine tief grüne Lösung. Eine analoge Farbenreaktion zeigten auch Chloracetyl-glycin-anilid und Benzoyl-glycin-anilid; dagegen gaben Acetyl-glycyl-glycin-anilid und Benzoyl-glycyl-glycin-anilid mit Kupferacetat und Alkali wiederum violette Lösungen.

In 2 Fällen gelang es, die Träger der grünen Farbenreaktion zu isolieren. Es handelt sich um die beiden Verbindungen

$$[C_{20}H_{19}O_4N_4Cu]K_3,\ 4\,H_2O \quad \text{und} \quad [C_{20}H_{19}O_4N_4Cu]Na_3,\ 4\,H_2O$$

[1]) J. Feldman, J. Amer. chem. Soc. 59, 1657 (1937); M. M. Rising, F. M. Packer und D. R. Gaston, J. Amer. chem. Soc. 56, 1178 (1934); P. E. Wenaas, J. Amer. chem. Soc. 59, 1353 (1937); J. E. Sauerwein, J. Amer. chem. Soc. 59, 2177 (1937).

Wie wir nachträglich fanden, hatten schon Hugounenq, Florence und Couture[1]) ein grünes Kupfer-kaliumsalz des Acetyl-glycin-anilids beschrieben, ihm aber die Formel

$$3\,C_{10}H_{12}O_2N_2,\ 2\,Cu(OH)_2,\ 4\,KOH,\ 6\,H_2O$$

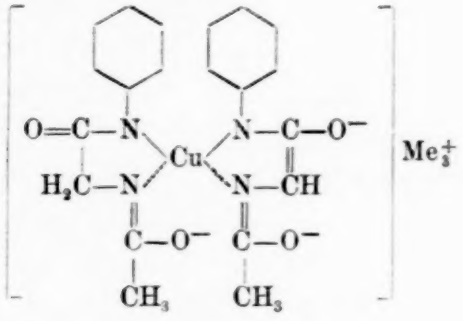
zuerteilt, die nach unseren Analysen, die ganz eindeutig das Atomverhältnis von Cu:K bzw. Cu:Na gleich 1:3 ergeben, nicht stimmen kann.

Das eigenartige Atomverhältnis Cu:Na = 1:3 haben wir übrigens auch bei den Kupfer-natriumsalzen des Tetra-glycyl-glycins und Pentaglycyl-glycins, denen die Entdecker die Formeln

$$C_{10}H_{12}O_6N_5CuNa_3 \quad \text{und} \quad C_{12}H_{15}O_7N_6CuNa_3$$

geben[2]).

Die Konstitution der beiden grünen Komplexsalze wird am einfachsten durch die Formel



wiedergegeben.

Versuchsteil

A. Kupfersalze

1. Glycyl-glycin-kupfer

Das angewandte Glycyl-glycin, dargestellt nach E. Fischer und E. Fourneau[3]), bildete farblose, glänzende Blättchen, die sich bei 215—220° zersetzten.

Man erhitzt eine Lösung von Glycyl-glycin in möglichst wenig Wasser mit einem Überschuß an Kupferhydroxyd[4]) auf dem Wasserbad, bis sich die Flüssigkeit tiefblau gefärbt hat filtriert und engt das Filtrat im Vakuum weitgehend ein. Es

---

[1]) C. 1927, II, 465.
[2]) Vgl. Anm. 1, S. 109.
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2870, 2871 (1901).
[4]) Dargestellt nach Böttger, J. prakt. Chem. 73, 491 (1858).

scheidet sich dann ein zäher Sirup aus, der nach längerer Zeit zum Teil krystallinisch erstarrt. Die kleinen, blauen Krystalle werden aus wenig Wasser umkrystallisiert. — Die Farbe der tiefblauen, wäßrigen Lösung des Salzes verschiebt sich auf Zusatz von Alkali nach violett. Beim Erhitzen kein nennenswerter Gewichtsverlust. Von etwa 200° ab Zersetzung.

Die Existenz eines Kupfersalzes des Glycyl-glycins ist bereits von E. Fischer und E. Fourneau erwähnt worden, ohne daß sie aber die Verbindung näher beschrieben und analysiert haben.

19,001 mg Subst.: 4,706 mg CuO. — 8,069 mg Subst.: 1,181 ccm N (22°, 766 mm).

$C_8H_{14}O_6N_4Cu$ Ber. Cu 19,52 N 17,20 Gef. Cu 19,79 N 17,07

2. Benzoyl-glycin-kupfer

H. Schwarz[1]) erhielt diese Verbindung aus dem Kaliumsalz der Hippursäure mit Kupfersulfat; wir stellten sie einfacher aus Hippursäure in siedender wäßriger Lösung und Kupferhydroxyd dar. Schöne, hellblaue Nadeln von der Farbe des Kupfervitriols. In kaltem Wasser nur mäßig löslich mit der Farbe einer gewöhnlichen Kupfersalzlösung; Kalilauge gibt sofort einen Niederschlag von Kupferhydroxyd. Das Salz enthält 4 Moleküle Wasser (nicht drei wie Schwarz angibt), die bei 100° i. V. abgegeben werden, wobei die Farbe von blau nach grün umschlägt.

Hydrat.

0,0584 g lufttr. Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0086 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_6N_2Cu$, $4H_2O$ Ber. H_2O 14,64 Gef. H_2O 14,73

Wasserfreies Salz.

13,032 mg Subst. 2,480 mg CuO.

$C_{18}H_{16}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 15,15 Gef. Cu 15,20

3. Benzoyl-glycyl-glycin-kupfer

Darstellung des Benzoyl-glycyl-glycins nach E. Fischer[2]) Farblose Krystalle vom Schm. 206°.

4,125 mg Subst.: 0,433 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N_2$ Ber. N 11,82 Gef. N 11,79

[1]) Liebigs Ann. Chem. **54**, 47 (1845).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 612, 618 (1905).

Th. Curtius[1]) erhielt das Kupfersalz durch Zugabe von Kupfernitrat zu einer ammoniakalischen Lösung von Benzoyl-glycyl-glycin. — Wir stellten die Verbindung aus dem Benzoyl-glycyl-glycin mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd in heißer wäßriger Lösung dar und behandelten das rohe Kupfersalz erneut mit Kupferhydroxyd. Kleine, hellblaue Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols, die sich in heißem Wasser ziemlich schwer mit hellblauer Farbe lösen. Auf Zusatz von Kalilauge zu der hellblauen Lösung fällt zunächst Kupferhydroxyd aus, welches mit mehr Alkali mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Das Salz hat keinen Schmelzpunkt; es zersetzt sich bei höherer Temperatur. Durch Einwirkung von Schwefelsäure wird unverändertes Benzoyl-glycyl-glycin zurückgebildet. Im lufttrocknen Zustand enthält das Salz 4 Moleküle Wasser; Curtius gibt den Wassergehalt seines Salzes zu $3^1/_2$ Mol. H_2O an.

Hydrat.

0,0755 g lufttr. Salz verloren beim Erhitzen auf 100° i.V. 0,0090 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_8N_4Cu, 4H_2O$ Ber. H_2O 11,88 Gef. H_2O 11,92

Wasserfreies Salz.

16,143 mg Subst.: 2,378 mg CuO. — 4,968 mg Subst.: 0,472 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{22}H_{22}O_8N_4Cu$ Ber. Cu 11,91 N 10,50 Gef. Cu 11,77 N 10,78

4. Glycin-anilid-kupfer

Darstellung des Glycin-anilids nach J. V. Dubsky[2]). Farblose Nadeln vom Schmp. 62°. Als Nebenprodukt tritt Iminodi-acetanilid $NH(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$ vom Schmp. 139° auf, dessen wäßrige Lösung durch Kupferacetat tiefblau gefärbt wird; fügt man noch Kalilauge hinzu, so geht die blaue Farbe in ein rotstichiges Violett über.

Zur Gewinnung des Kupfersalzes erhitzt man Glycinanilid in möglichst wenig Wasser mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd, filtriert und läßt das tiefviolette Filtrat im Vakuumexsiccator eindunsten. Rotstichig-violette, rhombische Krystalle, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] 26, 191 (1882).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1702 (1917).

Das lufttrockene Salz enthält $2^1/_2$ Mol. Wasser. Es löst sich in heißem Wasser mäßig gut mit violetter Farbe. Bei etwa 190° tritt Zersetzung ein.

Hydrat.

0,1051 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0114 g an Gewicht.

$C_{16}H_{18}O_2N_4Cu$, $2^1/_2H_2O$ Ber. H_2O 11,07 Gef. H_2O 10,85

Wasserfreies Salz.

15,198 mg Subst.: 3,67 mg CuO. — 10,214 mg Subst.: 1,375 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 17,57 N 15,49 Gef. Cu 17,70 N 15,27

5. Glycin-p-toluidid-kupfer

Darstellung des Glycin-p-toluidids nach den Angaben des DRP. 59121[1]) aus Chloracetyl-p-toluidid[2]) mit stärkstem alkoholischem Ammoniak im Autoklaven bei 250—300°. Farblose Nadeln vom Schmp. 94—95°.

Die Gewinnung des Kupfersalzes erfolgt wie üblich: Umsatz des Glycin-p-toluidids in konz. wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd bei Wasserbadtemperatur. Kleine, rotstichige-violette, rhombische Krystalle, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Es liegt ein Dihydrat vor. In Wasser verhältnismäßig schwer löslich mit violetter Farbe, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Gegen 195° Zersetzung.

Hydrat.

0,0449 g lufttr. Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0037 g an Gewicht.

$C_{18}H_{22}O_2N_4Cu$, $2H_2O$ Ber. H_2O 8,69 Gef. H_2O 8,24

Wasserfreies Salz.

15,208 mg Subst.: 3,098 mg CuO. — 5,769 mg Subst.: 0,731 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 16,31 N 14,38 Ge. Cu 16,27 N 14,42

6. Glycin-m-chloranilid-kupfer

Darstellung des Glycin-m-chloranilids in Anlehnung an DRP. 59121. Man erhitzt 10 g Chloracetyl-m-chloranilid[3]) mit

---

[1]) Friedländer, III, 916.

[2]) Darstellung nach P. J. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1154 (1875).

[3]) Darstellung nach H. Beckurts u. G. Frerichs, Arch. 253, 244 (1915).

250 ccm stärkstem alkoholischem Ammoniak 18 Stunden lang im Autoklaven auf 50—60°, dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein, kocht den Rückstand mit viel schwach salzsaurem Wasser aus, filtriert, engt zur Krystallisation ein und gibt einen Überschuß an wäßrigem Ammoniak hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Krystallbrei von farblosen Nädelchen, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Schmp. der Nadeln 53°; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ausbeute 30% d. Th. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

4,485 mg Subst.: 7,804 mg CO_2, 2,170 mg H_2O. — 5,249 mg Subst.: 0,634 ccm N (23°, 766 mm).

$C_8H_9ON_2Cl$, H_2O	Ber.	C 47,39	H 5,47	N 13,83
	Gef.	„ 47,46	„ 5,41	„ 14,04

Zur Darstellung des Kupfersalzes wird eine Lösung von 0,184 g Glycin-m-chloranilid in wenig Wasser mit 0,049 g Kupferhydroxyd auf dem Wasserbad erwärmt. Das Kupferhydroxyd geht in Lösung, gleichzeitig fällt ein aus kleinen, rhombischen, violetten Krystallen bestehender Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen wird. Die Verbindung läßt sich auch aus Glycin-m-chloranilid (in wäßriger Lösung) mit einem Überschuß von Kupferacetat unter Zusatz von Natriumacetat erhalten. Es entsteht eine violette Lösung aus der bei vorsichtigem Einengen rhombische, violette Krystalle ausfallen.

Das nach dem ersten oder zweiten Verfahren erhaltene Kupfersalz, das sich bei ungefähr 200° zersetzt und in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, enthält im lufttrockenen Zustand nicht ganz 1 Molekül Wasser. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

Wasserfreies Salz.

16,627 mg Subst.: 3,058 mg CuO. — 4,207 mg Subst.: 0,489 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Cu$	Ber	Cu 14,76	N 13,01	Gef	Cu 14,69	N 13,24

7. Glycin-p-chloranilid-kupfer

Die Darstellung des Glycin-p-chloranilids entspricht ganz dem unter (6) angegebenen Verfahren zur Gewinnung der m-Verbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 76°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in

Wasser. Ausbeute 35% d. Th. Analysiert wurde die lufttr. Substanz.

4,776 mg Subst.: 8,335 mg CO_2, 2,310 mg H_2O. — 9,803 mg Subst.: 1,195 ccm N (23°, 751 mm).

$C_8H_9ON_2Cl$, H_2O	Ber.	C 47,39	H 5,47	N 13,83
	Gef.	„ 47,60	„ 5,41	„ 13,89

Kupfersalz: Man erhitzt eine Lösung von 0,184 g Glycin-p-chloranilid in möglichst wenig Wasser mit 0,049 g Kupfer hydroxyd. Während das Kupferhydroxyd in Lösung geht, fallen tief violett gefärbte, kleine, rhombische Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen werden. Ein Überschuß von Kupferhydroxyd ist zu vermeiden! In Wasser wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich: Zersetzungspunkt etwa 205°. Das lufttrockne Salz enthält etwa 3% Wasser (berechnet für Monohydrat 4,0% H_2O).

Wasserfreies Salz (getr. bei 100° i. V.).

14,805 mg Subst.: 2,686 mg CuO. — 9,630 mg Subst.: 1,128 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Cu$	Ber.	Cu 14,76	N 13,01	Gef.	Cu 14,49 N 13,38

8. Glycin-p-anisidid-kupfer

Verfährt man zur Darstellung des Glycin-p-anisidids nach der Vorschrift des DRP. 59121, so entsteht nicht das freie Anisidid, sondern in der Hauptsache sein Hydrochlorid. Um das freie Anisidid zu erhalten, wird eine wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt; dann wird filtriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus dem Filtrat des Silbersulfid-Niederschlags scheidet sich nach weitgehendem Einengen das gesuchte freie Anisidid aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 90°.

Kupfersalz: Eine Lösung von 0,2 g rohem Anisididhydrochlorid in möglichst wenig Wasser wird mit 1,5 ccm n-Natronlauge versetzt; dann wird die Lösung mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht eine tief violette Lösung, aus der sich nach dem Filtrieren und Abkühlen tief violette, fast schwarz aussehende Krystalle abscheiden, die mit Wasser und Alkohol gewaschen

und an der Luft getrocknet werden. In den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich; bei etwa 200° Zersetzung. Es liegt ein Hexahydrat vor, das seinen Wassergehalt bei 100° i. V. verliert, wobei die Farbe in ein helles Grauviolett übergeht.

Hydrat.

0,0349 g Subst. verloren i. V. bei 100° 0,0074 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_4N_4Cu$, $6H_2O$ Ber. H_2O 20,69 Gef. H_2O 21,20

Wasserfreies Salz.

17,637 mg Subst.: 3,366 mg CuO. — 5,858 mg Subst.: 0,682 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_4Cu$ Ber. Cu 15,07 N 13,28 Gef. Cu 15,25 N 13,26

9. Di-glycyl-äthylendiamin-kupfer

Di-chloracetyl-äthylendiamin[1]: Man läßt zu 60 ccm einer 10%-igen, wäßrigen Lösung von Äthylendiamin unter Turbinieren und dauernder Kühlung 11,3 g Chloracetylchlorid tropfen. Es scheidet sich sofort ein farbloses, krystallinisches Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 171—172°.

Di-Glycyl-äthylendiamin: Man erhitzt 3 g Di-chloracetyl-äthylendiamin 6—8 Stunden lang mit etwa 30 ccm stärkstem alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr auf 100°. Es entsteht eine klare Lösung, die so weit eingedampft wird, daß ein sirupöser Rückstand bleibt. Er wird in Wasser gelöst; dann wird die wäßrige Lösung zur Entfernung des Ammoniumchlorids und zur Überführung des Hydrochlorids in die freie Base mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Das Filtrat des Chlorsilberniederschlags wird auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterbleibt ein zähflüssiges Öl, das im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd nach längerer Zeit zu einer hygroskopischen, krystallinen Masse erstarrt. In diesem Produkt liegt im wesentlichen das gesuchte Di-glycyl-äthylendiamin vor, das zur näheren Charakterisierung in das Pikrat übergeführt wurde. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des rohen Di-glycyl-äthylendiamins die alkoholische Lösung eines Überschusses an Pikrin-

[1] Vgl. hierzu auch P. Bergell, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 123, 284 (1922).

säure, so fällt sofort ein gelber, mikrokrystalliner Niederschlag aus, der mit etwas Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbe, mikroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt 238—241°. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,899 mg Subst.: 6,245 mg CO_2, 1,570 mg H_2O. — 5,300 mg Subst.: 1,021 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{18}H_{20}O_{16}N_{10}$	Ber.	C 34,16	H 3,19	N 22,16
	Gef.	„ 34,71	„ 3,56	„ 22,07

Komplexverbindung. Eine wäßrige Lösung des Di-glycyl-äthylendiamins färbt sich auf Zusatz von Kupferacetat (oder Kupferhydroxyd) und Kalilauge tiefviolett. Die Versuche ein krystallinisches, komplexes Kupfersalz zu isolieren, führten nicht zum Ziel. Es ließen sich nur violette Filme erhalten, die aber nicht analysiert wurden.

10. Di-glycyl-o-phenylendiamin-kupfer

Di-chloracetyl-o-phenylendiamin. Man läßt zu einer benzolischen Lösung von 4,32 g o-Phenylendiamin unter kräftigem Rühren 4,52 g Chloracetylchlorid tropfen. Es bildet sich ein krystalliner Niederschlag, der abfiltriert, zur Entfernung von salzsaurem o-Phenylendiamin mit wenig Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Lange, dünne, farblose Nadeln, die bei 202° schmelzen. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz.

5,336 mg Subst.: 9,000 mg CO_2, 1,820 mg H_2O. — 13,190 mg Subst.: 14,620 mg AgCl.

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$	Ber.	C 45,98	H 3,86	Cl 27,17
	Gef.	„ 46,00	„ 3,82	„ 27,41

Di-glycyl-o-phenylendiamin. Man übergießt 2 g Di-chloracetyl-o-phenylendiamin mit 100 ccm stärkstem alkoholischem Ammoniak und läßt die Aufschlämmung zwei Tage lang bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß stehen. Das Chloracetylprodukt geht dann in Lösung. Man filtriert und dampft ein. Es hinterbleibt so das Di-glycyl-o-phenylendiamin als gelbes, zähes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ein gut krystallisiertes Pikrat oder Styphnat darzustellen, gelang ebenfalls nicht. Doch ließ sich die rohe Base recht glatt in das gesuchte Komplexsalz überführen.

Komplexsalz. Man versetzt eine wäßrige Lösung der rohen Base mit einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat und einigen Tropfen Natronlauge und engt die tiefviolette Flüssigkeit vorsichtig im Vakuumexsiccator ein. Es scheidet sich dann das Kupfersalz in kleinen tief-blauvioletten Krystallen aus, die abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser und in Alkohol fast unlöslich.

Beim Trocknen des Salzes i. V. bei 140° geht die Farbe des Salzes in rot-violett über; gleichzeitig wird 1 Mol. H_2O abgegeben.

Analyse des lufttr. Salzes.

12,732 mg Subst.: 3,222 mg CuO. — 4,098 mg Subst.: 0,646 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_4Cu$, 1,5 H_2O Ber. Cu 20,46 N 18,03
Gef. „ 20,22 „ 18,25

Cu:N = 1:4,10

11. Kupfer-acetyl-glycin-anilid-kalium.

Acetyl-glycin-anilid. Die Verbindung wird zweckmäßig in Abänderung eines Verfahrens von L. Hugounenq, G. Florence und E. Couture[1]) folgendermaßen erhalten: Man schlämmt 5 g Acetylglycin in 15 g Anilin auf und erhitzt das Gemisch zum Sieden. Das Acetylglycin geht dann vollkommen in Lösung. Nach 15 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen. Man kühlt sofort ab, saugt den Krystallbrei ab und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Das reine Acetyl-glycin-anilid schmilzt bei 185—186°. H. Scheibler und H. Neef[2]) welche die Verbindung auf anderm Wege erhalten haben, geben als Schmelzpunkt 186—188° an. Nach den französischen Forschern soll er bei 191° liegen.

Komplexsalz. Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 0,38 g Acetyl-glycin-anilid einen Überschuß an Kupferhydroxyd und 2 ccm n-Kalilauge. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, deren Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt wird. Dann wird so lange Aceton hinzugegeben, bis

[1]) C. 1924, II, 465.
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1511 (1926).

ein grüner, mikrokrystalliner Niederschlag ausfällt. Ein Überschuß an Äther ist schädlich, da er die Bildung eines grünen Öls bedingt, das sich allen Krystallisationsversuchen entzieht. Die grünen Krystalle werden möglichst schnell abfiltriert und im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet.

Das Komplexsalz zersetzt sich an der Luft schnell unter Braunfärbung. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse unter Rückbildung von Acetyl-glycin-anilid ein. In wäßriger Kalilauge ist das Salz mit tiefgrüner Farbe leicht löslich. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurde sie mit 20°-iger methylalkoholischer Schwefelsäure abgeraucht; im Rückstand wurde das Kupfer elektrolytisch bestimmt, das Kalium als Kaliumsulfat (1. und 2. Proben verschiedener Darstellung).

1. 68,530 mg Subst.: 6,934 mg Cu, 28,219 mg K_2SO_4.
2. 55,292 mg Subst: 5,664 mg Cu, 24,189 mg K_2SO_4.

$C_{20}H_{19}O_4N_4CuK_3$, $4H_2O$	Ber.	Cu 10,06		K 18,56	
	Gef.	1. „ 10,12,	2. 10,24	1. „ 18,47,	2. 19,63

1. Cu:K = 1:2,97 2. Cu:K = 1:3,12

12. Kupfer-acetyl-glycin-anilid-natrium

Man gibt zu einer Lösung von 0,38 g Acetyl-glycin-anilid in Alkohol 2 ccm n-Natronlauge und einen Überschuß an Kupferhydroxyd und erhitzt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad. Es entsteht eine tiefgrüne Lösung, die filtriert und mit Äther versetzt wird. Der grüne, mikrokrystalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über NaOH getrocknet.

An der Luft zersetzt sich das Komplexsalz schnell unter Braunfärbung; mit Wasser tritt sofort Hydrolyse unter Rückbildung von Acetyl-glycin-anilid ein. In wäßriger Natronlauge löst sich das Salz leicht mit tiefgrüner Farbe. Zur Analyse Erhitzen i. V. auf 100° bis zur Gewichtskonstanz.

43,217 mg Subst.: 4,688 mg Cu, 15,280 mg Na_2SO_4. — 5,038 mg Subst.: 0,432 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{20}H_{19}O_4N_4CuNa_3$, $4H_2O$	Ber.	Cu 10,89	Na 11,82	N 9,60
	Gef.	„ 10,85	„ 11,45	„ 9,96

Cu:Na = 1:2,92

Mit H_2SO_4 keine CO_2-Entwicklung; das Salz ist also frei von Carbonat.

B. Nickelsalze

1. Glycin-m-chloranilid-nickel

Eine Lösung von 0,18 g Glycin-m-chloranilid in möglichst wenig Wasser wird mit etwas weniger als der berechneten Menge frisch gefälltem Nickelhydroxyd und mit 6 Tropfen n-Natronlauge versetzt. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches tritt Rotfärbung ein; das Nickelhydroxyd geht nach und nach in Lösung, während gleichzeitig orangestichig rote, kleine Blättchen auskrystallisieren. Sobald alles Nickelhydroxyd gelöst ist, filtriert man die orangestichig roten Krystalle ab, wäscht sie mit Alkohol und trocknet sie an der Luft. Ohne Alkalizusatz tritt die Komplexsalzbildung nicht ein.

Mit roter Farbe schwer löslich in Alkohol und Wasser, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Oberhalb etwa 340° Zersetzung. Die Substanz enthält etwa 1 Molekül Wasser, welches bei 100° i. V. abgegeben wird.

Wasserfreie Substanz.

14,583 mg Subst.: 5,333 mg $NiSO_4$. — 4,385 mg Subst.: 0,491 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Ni$ Ber. Ni 13,78 N 13,16 Gef. Ni 13,87 N 13,15

2. Glycin-p-chloranilid-nickel

Darstellung analog der des Nickelsalzes 1. aus 0,18 g Glycin-p-chloranilid, 0,12 g Nickelacetat und 6 Tropfen n-Natronlauge in wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Kleine orangestichig-rote Blättchen, die mit Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Oberhalb etwa 340° Zersetzung. Das Salz enthält 2 Moleküle Wasser, welche bei 100° i. V. ohne Farbänderung abgegeben werden.

Hydrat.

0,0222 g Subst verloren bei 100° i. V. 0,0015 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Ni, 2H_2O$ Ber. 7,78 Gef. H_2O 6,76

Wasserfreies Salz.

10,582 mg Subst: 3,828 mg $NiSO_4$. — 5,391 mg Subst.: 0,605 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Ni$ Ber. Ni 13,78 N 13,16 Gef. Ni 13,72 N 13,13

3. Glycin-p-anisidid-nickel

Man erhitzt eine wäßrige Lösung von 0,2 g rohem Glycin-p-anisidid-hydrochlorid (vgl. Seite 115) auf dem Wasserbad mit einem Überschuß von frisch gefälltem Nickelhydroxyd und gibt zu dem Reaktionsgemisch bis zur bleibenden Rotfärbung tropfenweise n-Natronlauge. Erhitzt man nun weiter, so fällt bald ein Niederschlag von orangestichig-roten Blättchen aus. Zur Befreiung von beigemischtem Nickelhydroxyd wird die Aufschlämmung unter dauerndem Umschütteln so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis das Nickelsalz gerade in Lösung gegangen ist. Es bildet sich eine grün-blaue Lösung, die schnell filtriert und bis zur bleibenden Rotfärbung mit n-Natronlauge versetzt wird. Das Nickelsalz krystallisiert dann in feinen, orangestichig-roten Blättchen aus, die mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen tritt oberhalb etwa 360° Zersetzung ein. Es liegt ein Hexahydrat vor, das seinen Wassergehalt beim Erhitzen verliert.

Hydrat.

0,0457 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0096 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_4N_4Ni, 6H_2O$ Ber. H_2O 20,58 Gef. H_2O 21,01

Wasserfreies Salz.

11,251 mg Subst.: 4,189 mg $NiSO_4$. — 4,875 mg Subst.: 0,566 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_4Ni$ Ber. Ni 14,08 N 13,44 Gef. Ni 14,12 N 13,38

C. Aminoderivate, die zu Farbreaktionen gedient haben

1. Glycin-p-nitranilid

Man geht vom Chloracetyl-p-nitranilid aus, das nach Beckurts und Frerichs[1]) gewonnen wird, und setzt das Amid im wesentlichen nach den Angaben des D.R.P. 59121 mit stärkstem alkoholischen Ammoniak im Autoklaven bei 50° bis 60° um (Versuchsdauer 18 Stunden). Aus Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 157°. Leicht löslich in heißem Alkohol, verhältnismäßig schwer löslich in Wasser.

[1]) Arch. Pharm. **253**, 250 (1915).

Ausbeute etwa 35% d.Th. Eine alkoholische Lösung der Verbindung färbt sich auf Zusatz von Kupferacetat tief grün; durch Alkali nimmt die grüne Lösung eine grau-braune Farbe an; gleichzeitig fällt ein grau-brauner Niederschlag aus. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

5,101 g Subst.: 0,934 ccm N (21°, 771 mm).

$C_5H_9O_3N_3$ Ber. N 21,54 Gef. N 21,57

2. Glycin-α-naphthylamid

Man setzt Chloracetyl-α-naphthylamin [dargestellt nach O. Tommasi[1])], in Anlehnung an die Angaben des D.R.P. 59121 mit Ammoniak um. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 108°, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, sich aber in Wasser verhältnismäßig schwer lösen. Eine alkoholische Lösung des Amids färbt sich unter Zusatz von Kupferacetat tief grün; durch Alkali tritt Zersetzung unter Bildung eines grau-braunen Niederschlags ein. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

8,657 mg Subst.: 1,060 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,00 Gef. N 13,98

3. Benzoyl-glycin-anilid

Man kocht 25 g Anilin und 5 g Hippursäure 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich das Anilid als Krystallbrei aus, der scharf abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Farblose Nädelchen, die bei 210° schmelzen. Th. Curtius[2]), der die Verbindung aus Hippursäureazid und Anilin erhalten hat, gibt den Schmelzpunkt zu 208,5° an. Eine wäßrige Lösung des Amids färbt sich beim Versetzen mit Kupferacetat und Alkali intensiv grün. Ein festes Kupfersalz ließ sich nicht isolieren.

4. Glycyl-glycin-amid

Man sättigt eine Lösung von Chloracetyl-glycin-amid[3]) (Schmp. 129—130°) in absolutem Alkohol unter Eiskühlung

[1]) Bull. Soc. chim. France, Mém. **20**, 21 (1873).

[2]) J. prakt. Chem. [2] **52**, 258 [1895].

[3]) Darstellung nach P. Bergell, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 97, 298 (1916).

mit trocknem Ammoniak, läßt das Reaktionsgemisch in einem geschlossenen Gefäß über Nacht stehen und dampft i. V. zur Trockne ein. Dann kocht man den Rückstaud mehrmals mit abs. Alkohol aus, filtriert die vereinigten Auszüge und engt stark ein. Beim Abkühlen krystallisieren farblose Nädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt der farblosen Nadeln, die aus dem Hydrochlorid des Glycyl-glycin-amids bestehen, 185°. Eine wäßrige Lösung der Verbindung färbt sich auf Zusatz von Kupferacetat und Kalilauge tief rotviolett; beim Einengen der Lösung i. V. erhält man eine glasige violette Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Analysiert wurde das lufttrockne Amidhydrochlorid.

3,766 mg Subst.: 3,995 mg CO_2, 1,908 mg H_2O. — 3,540 mg Subst.: 0,780 ccm N (23°, 749 mm).

$C_4H_9O_2N_3$, HCl	Ber.	C 28,65	H 6,01	N 25,08
	Gef.	„ 28,93	„ 5,88	„ 25,04

5. Glycyl-glycin-anilid

Man sättigt eine Lösung von 3 g Chloracetyl-glycin-anilid[1] (Schmp. 173—174°) in 20—25 ccm abs. Alkohol unter starker Kühlung mit trocknem Ammoniak und erhitzt das Reaktionsgemisch im Bombenrohr 3 Stunden lang auf dem Wasserbad auf 100°. Nach beendeter Reaktion engt man die Lösung zur Hälfte ein und versetzt mit Äther, worauf ein farbloser, krystalliner Niederschlag ausfällt, der mehrmals aus Alkohol mit Äther umgefällt wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 232°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eine wäßrige Lösung der Verbindung färbt sich auf Zusatz von Kupferacetat und Kalilauge tief violett. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz, in der das Hydrochlorid des Glycyl-glycin-anilids vorliegt.

5,102 mg Subst.: 9,245 mg CO_2, 2,640 mg H_2O. — 3,227 mg Subst.: 0,487 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$, HCl	Ber.	C 49,26	H 5,79	N 17,25
	Gef.	„ 49,41	„ 5,79	„ 17,54

6. Acetyl-glycyl-glycin-anilid

Darstellung nach L. Hugounenq, G. Florence und E. Couture[2] durch 5-stündiges Erhitzen von Acetylglycin

[1] Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2461 (1910).
[2] C. **1924**, II, 465.

mit Anilin. Farblose Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 244—245° schmelzen (die Autoren geben 246° an). Eine wäßrige Lösung der Verbindung färbt sich auf Zusatz von Kupferacetat und Alkali tief rotviolett. Ein krystallisiertes Komplexsalz ließ sich nicht isolieren.

7. Benzoyl-glycyl-glycin-anilid

Die Verbindung ist von Th. Curtius[1]) aus Benzoyl-glycyl-glycin-azid und Anilin erhalten worden. Ein einfacheres Verfahren ist das folgende: Man erhitzt eine Aufschlämmung von 1,2 g Benzoyl-glycyl-glycin in 5 g Anilin auf 80°. Der Benzoylkörper geht bald in Lösung. Sobald von der Oberfläche aus die Abscheidung von farblosen Krystallen beginnt, läßt man abkühlen, filtriert das ausgeschiedene Anilid ab und krystallisiert es aus Alkohol um. Feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 240—242° (nach Curtius 238—240°). Eine alkoholische Lösung der Verbindung färbt sich auf Zusatz von Kupferacetat und Alkali tief rotviolett. Ein Komplexsalz ließ sich nicht isolieren.

2,456 mg lufttr. Subst.: 0,283 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 13,51 Gef. N 13,45

Bonn, im Oktober 1940.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **70**, 80 (1904).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Komplexverbindungen der Äthylenkörper mit Platinsalzen, II

Von **P. Pfeiffer** und **W. Offermann**

(Eingegangen am 29. Oktober 1940)

Im Jahre 1933 haben P. Pfeiffer u. H. Hoyer[1]) neue Platinkomplexsalze von Äthylenkörpern beschrieben und gezeigt, daß nicht nur in den sauerstofffreien, sondern auch in den sauerstoffhaltigen Äthylenkörpern die Bindung des Platins an der Äthylenlücke erfolgt, die Sauerstoffatome also bei der gegenseitigen Verknüpfung der Komponenten keine Rolle spielen.

Den Salzen von Pfeiffer u. Hoyer, die durch Einwirkung von Äthylenkörpern auf Kaliumplatinchlorür entstehen, kommt ganz allgemein die Formel:

$$[Cl_3PtA]Me$$

zu. (A = Äthylenmolekül), so daß in ihnen der Äthylenkörper koordinativ einwertig wirkt. Zur Isolierung der Komplexsalze aus den Reaktionsgemischen haben sich die Kobaltsalze

$$\text{trans-}[Co\ en_2Cl_2]Cl \text{ und } [Co\ en_2(C_2O_4)]Cl$$

als ganz besonders geeignet erwiesen.

Von den einzelnen Äthylenkörpern zeichnen sich die Verbindungen des Typus:

$$CH_2 = C\lessgtr^{R_1}_{R_2},$$

die eine nicht substituierte Methylengruppe enthalten, durch besonders große Additionsfähigkeit aus; das ergibt sich aus den zahlreichen vorliegenden Arbeiten auf diesem Gebiete.

Daher gelang es uns auch leicht, durch Einwirkung von Allylbromid auf Kaliumplatinchlorür und doppelten Umsatz

[1]) Z. anorg. allg. Chem. **211**, 241 (1933).

des gebildeten allylbromidhaltigen Kaliumsalzes mit Praseochlorid die Verbindung:

$$[Cl_3Pt(CH_2 = CH—CH_2Br)][en_2CoCl_2]$$

herzustellen. Sie bildet schöne, grasgrüne Krystalle. Daß in ihr die Äthylenlücke das Additionszentrum ist und nicht etwa das Bromatom, ergibt sich ohne weiteres aus der Tatsache, daß n-Propylbromid kein Platinkomplexsalz gibt.

In der Arbeit von Pfeiffer u. Hoyer sind auch einige Platinkomplexsalze beschrieben, deren organische Komponente nicht der Allylreihe, sondern der Crotylreihe angehören. Es handelt sich um die Verbindungen:

$$[Cl_3Pt(CH_3—CH=CH—CH_2OH)]Me \qquad [Cl_3Pt(CH_3—CH=CH—CHO)]Me$$
$$[Cl_3Pt(CH_3—CH=CH—CH_2—O.CO.CH_3)]Me$$

Um nun ganz sicher zu sein, daß sich hier kein Irrtum eingeschlichen hat, indem etwa eine Umlagerung des Crotylalkohols bzw. Crotonaldehyds in eine Verbindung des Typus

$$CH_2=CH—CH_2R$$

stattgefunden hat, haben wir die crotonaldehydhaltige Verbindung erneut untersucht.

Zunächst wurde der angewandte Crotonaldehyd sorgfältig fraktioniert und die bei 102 –104° siedende Fraktion weiter verarbeitet. Sie ließ sich mit einer Ausbeute von etwa 80% in das Komplexsalz:

$$[Cl_3Pt(CH_3—CH=CH—CHO)]\,[en_2CoCl_2]$$

überführen, das in glänzenden, grünen Nadeln krystallisiert.

Zum Nachweis, daß in diesem Komplexsalz unveränderter Crotonaldehyd enthalten ist, wurde das Salz mit Wasserdampf zersetzt und der gebildete freie Aldehyd in sein p-Nitrophenylhydrazon übergeführt, das in guter Ausbeute entstand. Es entsprach nach Aussehen und Schmelzpunkt (185,5°) ganz den Angaben der Literatur und gab vor allem mit dem aus dem gereinigten Crotonaldehyd dargestellten Nitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktsdepression. Unser Komplexsalz enthält also in der Tat unveränderten Crotonaldehyd.

Der normale Butyraldehyd gibt im Gegensatz zum Crotonaldehyd kein Platinkomplexsalz, was nach den obigen Ausführungen zu erwarten war.

Versuche

1. Allylbromidverbindung,

$[Cl_3Pt(CH_2{=}CH{-}CH_2Br)]\ [en_2CoCl_2]$

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Kaliumplatinchlorür in 10 ccm Wasser 1 ccm Allylbromid und soviel Alkohol, daß die Lösung gerade klar wird, und erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Farbe der ursprünglich roten Flüssigkeit nach Gelb umgeschlagen ist. Dann läßt man erkalten, filtriert von Spuren von metallischem Platin ab und fügt zum Filtrat eine konz. wäßrige Lösung von trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid. Das gesuchte Komplexsalz scheidet sich sofort in grasgrünen Nadeln aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Kocht man eine Aufschlämmung des Salzes in Wasser, so tritt der charakteristische Geruch nach Allylbromid auf. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

7,332 mg Subst.: 0,532 ccm N (23°, 754,5 mm). — 14,439 mg Subst.: 7,532 mg Pt + $CoSO_4$.

$C_7H_{21}N_4Cl_5BrPtCo$	Ber.	N 8,33	$Pt+CoSO_4$	52,07
	Gef.	„ 8,31	„	52,18

Mit Propylbromid reagiert Kaliumplatinchlorür weder in der Kälte noch in der Wärme. Die Farbe der Platinsalzlösung bleibt unverändert.

2. Crotonaldehydverbindung,

$[Cl_3Pt(CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO)]\ [en_2CoCl_2]$

Die Darstellung dieser schön grün gefärbten Verbindung erfolgte genau nach den Angaben von Pfeiffer und Hoyer[1]) durch Einwirkung von Crotonaldehyd auf eine wäßrige Lösung von Kaliumplatinchlorür bei gewöhnlicher Temperatur und Ausfällen des gebildeten Komplexes mit trans-Dichlorodiäthylendiamin-kobaltichlorid. Die Ausbeute betrug 80% d. Th.

Der käufliche Crotonaldehyd wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Angewandt wurde die bei 102—104°

[1]) a. a. O.

siedende Fraktion. Durch Darstellung des Oxims[1]) (farblose Krystalle vom Schmp. 120°) und des p-Nitrophenylhydrazons[2]) (bräunliche, bläulich glänzende Nadeln vom Schmp. 185,5°) wurde der Aldehyd näher charakterisiert.

Zur Analyse wurde das Komplexsalz bei 80° i. V. getrocknet.

5,836 mg Subst.: 0,470 ccm N (22,5°, 756 mm). — 8,486 mg Subst.: 4,776 mg $Pt+CoSO_4$.

$C_5H_{22}ON_4Cl_5PtCo$	Ber.	N 9,01	$Pt+CoSO_4$	56,31
	Gef.	„ 9,25	„	56,28.

Zum Nachweis des Crotonaldehyds im Komplexsalz wurden 2 g des Salzes in 30 ccm Wasser aufgeschlämmt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem etwa 250 ccm Wasser überdestilliert waren, wurde das Destillat mehrmals mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde abgedampft und der ölige Rückstand (Crotonaldehyd) nach Wegscheider und Späth in sein p-Nitrophenylhydrazon übergeführt. In einer Ausbeute von 0,30 g wurden bräunliche, bläulich glänzende Krystalle erhalten, die bei 185,5° schmolzen, also aus dem gesuchten Nitrophenylhydrazon bestanden.

Bonn, im Oktober 1940.

---

[1]) Titus Schindler, Mh. Chem. **12**, 410 (1891).
[2]) R. Wegscheider u. E. Späth, Mh. Chem. **31**, 1027 (1910).

Die chemische und optische Wirkung ionoider Atome

Von **R. Wizinger**

(Eingegangen am 25. Okt. 1940)

Nach O. N. Witts klassischer Theorie[1]) muß eine organische Verbindung, um Farbstoffcharakter zu besitzen, einen oder mehrere Chromophore und Auxochrome enthalten. Eine chromophorhaltige Verbindung ohne Auxochrom bezeichnet Witt als Chromogen. Chromophor, Chromogen und Auxochrom erscheinen also als die 3 Bausteine der Farbstoffe.

Die Chromophore O. N. Witts (z. B. $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, $-N=N-$, $-NO$, $-NO_2$), sind bekanntlich ungesättigte Gruppen. Es herrschte vielfach die Anschauung, daß diese ungesättigten Gruppen der eigentliche Ort der Lichtabsorption seien.

Aus der Erkenntnis, daß die chemische Bindung durch eine Wechselwirkung der Valenzelektronen zustande kommt, ergibt sich von selbst, daß auch die Absorption des sichtbaren Lichtes und des angrenzenden Ultravioletts und Ultrarots durch die Valenzelektronen erfolgt. Sitz der Absorption ist also nicht eine engumgrenzte Atomgruppe, sondern die gesamte Wolke der Valenzelektronen einer Verbindung.

Seit dieser Erkenntnis, d. h. seit mindestens 2 Jahrzehnten dürfen wir den Begriff Chromophor nur noch in dem Sinne aufrechterhalten, daß wir darunter verstehen ein Atom oder eine Atomgruppe, welche die Elektronenhülle so beeinflußt, daß überhaupt Lichtabsorption erfolgt oder besonders starke Lichtabsorption stattfindet[2]). Als letztes Ziel der Forschung er-

[1]) O. N. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 522 (1876); Ges. **21**, 321 (1888).

[2]) Vgl. hierzu: W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 118, 321 (1928).

scheint jetzt die genaue Vorausberechnung der Elektronenwolke einer Verbindung und damit auch die ihres Absorptionsspektrums ausgehend von genau bekannten Atommodellen.

Von diesem Ziel sind wir jedoch noch derartig weit entfernt, daß wir einstweilen versuchen müssen, aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial empirische Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe abzuleiten. Diese Regeln bedeuten aber nur dann einen wirklichen Fortschritt, wenn sie gestatten das Tatsachenmaterial in klarerer Weise als bisher zu überblicken und zu systematisieren, wenn sie zu neuen experimentell überprüfbaren Vorraussagen und insbesondere zu neuen Synthesen führen, und wenn sie außerdem elektronentheoretisch sinnvoll sind oder wenigstens klare elektronentheoretische Fragestellungen enthalten. Zur knappen, einprägsamen Formulierung einer Regel über Konstitution und Farbe kann die Bezeichnung „Chromophor" für besonders wichtige Strukturelemente sehr praktisch sein. Da aber in den allermeisten Fällen mehrere Strukturelemente zusammen wirksam sind, wird es innerhalb weiter Grenzen eine Frage der Konvention sein, wie weit oder wie eng der Chromophorbegriff gefaßt werden soll. Das Wesentliche sollte stets eine neue Erkenntnis und nicht eine neue Nomenklatur sein!

In den Jahren 1924 und 1925 gelangten W. Dilthey und R. Wizinger[1]) zu einer Erweiterung der Wittschen Farbentheorie auf koordinationschemischer Grundlage. Das Wesentliche an dieser Umgestaltung sind folgende Erkenntnisse:

1. Die erste Vorbedingung für das Auftreten von Farbe bei organischen Verbindungen ist das Vorhandensein koordinativ ungesättigter Atome.

2. Die Polarisierung eines Systems koordinativ ungesättigter Atome bringt Intensivierung und Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen mit sich.

3. Besonders stark intensivierenden und bathochromen Einfluß haben ionoide koordinativ ungesättigte Atome.

---

[1]) W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2] **109**, 273 (1925); R. Wizinger, Angew. Chem. **1926**, 564; **1927**, 503; Habilitationsschrift, Bonn 1927; Organische Farbstoffe, Bonn, F. Dümmerls Verlag 1933; W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] **118**, 321 (1928).

In Anlehnung an den Sprachgebrauch der Wittschen Theorie kann man diese Regeln auch folgendermaßen ausdrücken:

1. Koordinativ ungesättigte Atome sind Chromophore.
2. Polarisierung eines Systems von Chromophoren verstärkt deren Wirksamkeit.
3. Ionoide Chromophore sind besonders stark wirksam.

Es wird also sehr scharf betont die Wichtigkeit des koordinativen Ungesättigtseins, der Polarisierung und des ionoiden Zustandes.

Die Polarisierung eines Systems koordinativ ungesättigter Atome tritt dann ein, wenn auf dieses System einwirken

1. positivierende Gruppen (sog. Auxochrome),
2. negativierende Gruppen (sog. Antiauxochrome).

Die wichtigsten positivierenden Gruppen sind: CH_3— und andere Alkyle; CH_3O—, HO—, H_2N—, R_2N—. Es sind dies Gruppen, welche die Elektronen des Nachbaratoms weniger beanspruchen als Wasserstoff dies tut. Es sind elektronenliefernde Gruppen.

Die wichtigsten negativierenden Gruppen sind: —CN, —N=N—, —$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—, —NO, —$NO_2$. Es sind dies Gruppen, welche die Elektronen des Nachbaratoms stärker beanspruchen als Wasserstoff dies tut. Es sind elektronenbindende Gruppen.

Polarisierbar ist, grundsätzlich wenigstens, jedes System mit Doppelbindungen.

Besondere Bedeutung kommt aber der Polarisierung doppelt gebundener C-Atome zu. Doppelt gebundene Kohlenstoffatome kommen, insbesondere in Form von Reihen konjugierter Doppelbindungen und von aromatischen Systemen, in der überwiegenden Mehrzahl aller farbigen organischen Verbindungen vor. Entsprechend der Stellung des Kohlenstoffs in der Mitte des periodischen Systems kann ein doppelt gebundenes C-Atom ebenso leicht oder nahezu ebenso leicht Elektronen aufnehmen wie abgeben. Im ersten Fall haben wir den Übergang von >C= in das positive Carbeniumion >$\overset{+}{\overset{\bullet}{C}}$—, im zweiten Fall den Übergang von >C= in das negative Carbeniation >$\overset{-}{\overset{\bullet}{C}}$—. Eine Polarisierung von >C=C< nach >$\overset{+}{\overset{\bullet}{C}}$—$\overset{-}{\overset{\bullet}{C}}$< bzw. von

$>C=(=CH-CH=)_n=C<$ nach $>\overset{+}{\overset{\bullet}{C}}-(-CH=CH)_n-\overset{\bullet}{C}<$ kann jedoch nur in extremen Fällen eintreten. In der Regel liegen Zwischenstufen vor, d. h. es kommt zur Ausbildung eines nur mehr oder weniger ausgeprägten Dipols[1]).

Man kann daher für die Vinylengruppe und für aromatische Systeme die Bezeichnung „amphotere Gruppen" oder „amphotere Auxochrome" anwenden.

Auch das doppelt gebundene Stickstoffatom, wie es z. B. in der Azomethin- und Azogruppe vorhanden ist, kann sowohl Elektronen abgeben — im äußersten Fall Übergang von —N= in das Azeniumion $-\overset{+}{\overset{\bullet}{N}}-$ — als auch Elektronen aufnehmen — im äußersten Fall Übergang von —N= in das Azeniation $-\overset{-}{\overset{\bullet}{N}}-$. Entsprechend der Stellung des Stickstoffs in der rechten Hälfte des periodischen Systems ist aber seine Fähigkeit Elektronen zu binden stärker ausgeprägt als seine Fähigkeit Elektronen abzugeben.

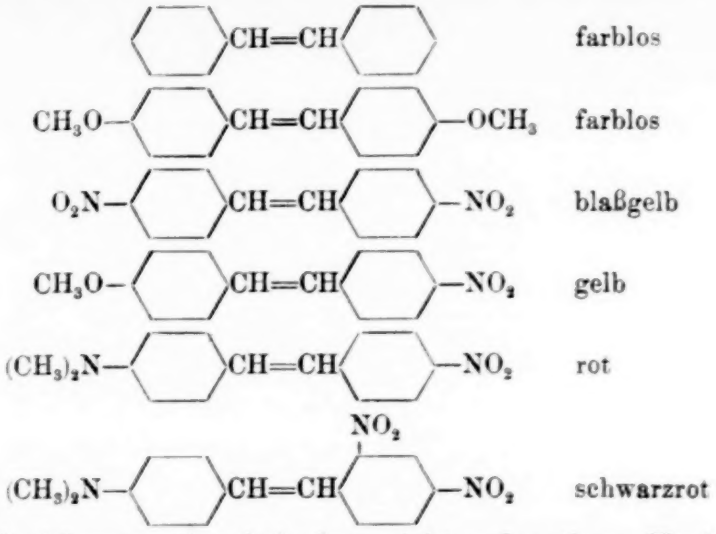
Bei den meisten nicht salzartigen Farbstoffen kann man ohne weiteres den Aufbau aus positivierenden, negativierenden und amphoteren Gruppen feststellen, so bei den Antrachinonderivaten, den Indigoiden, den Azofarbstoffen, farbigen Nitrokörpern u. a. m. Aber auch bei den Molekülverbindungen der Chinone und aromatischen Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen ist dies der Fall. Diese sind um so tiefer farbig, je stärker die eine Komponente positiviert und die andere negativiert ist[2]).

Wie bereits vor längerer Zeit ausführlich dargelegt wurde, läßt sich besonders anschaulich an Stilbenderivaten zeigen, daß starke Farbvertiefung eintritt, wenn an der einen Seite eines amphoteren Systems positivierende und an der anderen Seite negativierende Gruppen eingeführt werden, während positivierende oder negativierende Gruppen allein nur eine verhältnismäßig geringe Wirkung zeigen. Der Anschaulichkeit halber seien einige typische Beispiele hier nochmals angeführt:

---

[1]) R. Wizinger, a. a. O.

[2]) R. Wizinger, a. a. O., ferner Z. angew. Chem. **1929**, 669; Organische Farbstoffe 44—54.



Wir können also bei den nicht salzartigen Farbstoffen folgendes allgemeine Aufbauprinzip feststellen:

Positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppen

Die Chromophore der Wittschen Theorie (—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—, —N=N—, —NO, —$NO_2$ usw. sind als negativierende Gruppen (Antiauxochrome) erkannt. Die Auxochrome Witts sind positivierende Gruppen. Seine Chromogene (Anthrachinon, Benzochinon, Azobenzol usw.) sind aufgebaut aus negativierenden Gruppen und polarisierbaren Gruppen, insbesondere amphoteren Gruppen. Auf Einzelheiten bezüglich der Abhängigkeit der Farbe von Art, Zahl und Stellung der verschiedenen Gruppen soll hier nicht eingegangen werden. Dem synthetisch arbeitenden Farbstoffchemiker sind zwar mehrere Regeln geläufig, ein fruchtbringende Deutung dieser Regelmäßigkeiten, welche den Weg zu neuen Körperklassen oder Reaktion weist, steht aber in den meisten Fällen noch aus.

Für einfacher gebaute farbige Substanzen gilt folgende Gesetzmäßigkeit: Die Farbe ist um so tiefer, je stärker wirksam das Auxochom einerseits und je stärker wirksam das Antiauxochrom andererseits und je länger die zwischen beiden liegende Reihe polarisierbarer konjugierter Doppelbindungen ist

Die polarisierende Wirkung eines Auxochroms und Antiauxochroms ist jedoch nicht das einzige für die Farbe bestimmende Moment. Von großem Einfluß ist auch der Aufbau

dieser Gruppen selbst. So ist z. B. die positivierende Wirkung der CH_3S-Gruppe nur gering, ihre farbvertiefende Wirkung kann aber unter Umständen sehr beträchtlich sein. Es besteht also keine einfache Parallelität zwischen polarisierender und farbvertiefender Wirkung. Die polarisierende Wirkung eines Substituenten ist nicht das einzige, aber ein äußerst wichtiges Moment für dessen chemische und physikalische Wirkung.

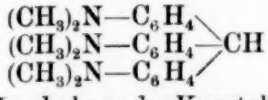
Die Wittsche Theorie war brauchbar bei allen Verbindungen, wo die Chromophore ohne weiteres erkennbar waren. Man konnte die Farbstoffe systematisieren nach den Chromophoren oder Chromogenen. So sprach man von Nitro-, Nitroso-, Azo-, Anthrachinonfarbstoffen usw. Doch bot die Theorie dort keinen Halt, wo chromophore Gruppen im Wittschen Sinne zunächst nicht erkennbar waren, so auf dem großen Gebiet der Farbstoffe der Triphenylmethan-, Xanthen-, Acridinreihe, ferner in der Klasse der Indamine, Oxazine, Thiazine, Diazine u. a. Es sind dies alles Farbsalze mit farbigem Kation.

Durch die chinoide Formulierung nach Niezki wurde es möglich, in die Konstitutionsformeln der Farbsalze Systeme von Doppelbindungen einzuzeichnen, welche als Chromophore im Wittschen Sinne aufgefaßt werden konnten. Ein großer Vorteil der chinoiden Schreibweise war der Umstand, daß sie zu erklären schien, warum Auxochrome in o- oder p-Stellung wesentlich stärker wirksam sind als in m-Stellung.

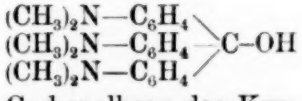
Da sich jedoch die chinoiden Kerne in den Farbsalzen nicht mit Sicherheit nachweisen ließen, und außerdem in den meisten Fällen mehrere Formulierungsmöglichkeiten offen blieben, entspannen sich in großer Zahl z. T. sehr erbitterte Auseinandersetzungen, die aber doch zu keiner Klärung führten. Die meisten dieser Diskussionen boten dem Farbstoffchemiker keine Handhabe zu neuen Synthesen, machten vielmehr gerade die erfolgreichsten Experimentatoren mißtrauisch gegen alle Spekulationen über Konstitution und Farbe[1]).

[1]) Bezeichnend für diesen allgemein verbreiteten Zustand war die Ansicht des Altmeisters auf dem Anthrachinongebiet, R. E. Schmidt. Seiner Auffassung nach war die Erfindung der Glassinternutsche, mit deren Hilfe man empfindliche, reaktionsfähige Zwischenprodukte aus konz. Säure absaugen konnte, für die Entwicklung der Farbstoffchemie weit wichtiger als viele der Abhandlungen über Konstitution und Farbe, „die ich übrigens gar nicht mehr lese." (Privatmitteilung.)

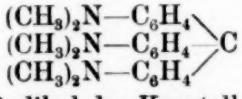
Die chinoide Formulierung der Farbsalze berücksichtigte einen wichtigen Umstand nicht, nämlich den Salzcharakter. Dies ist für jene Zeit auch nicht verwunderlich. Der ionoide Zustand ist aber deshalb von so großer Bedeutung, weil der Übergang eines koordinativ ungesättigten Atoms in den ionoiden Zustand eine beträchtliche Farbvertiefung und Intensivierung hervorruft. Geradezu sprunghafte Wirkung tritt aber auf, wenn ein koordinativ gesättigtes Atom gleichzeitig koordinativ ungesättigt und ionoid wird. Es sei nochmals auf einige bekannte Beispiele hingewiesen:



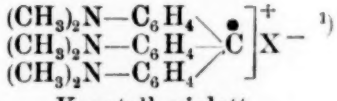
Leukobase des Krystallvioletts. Zentralatom koordinativ gesättigt. Farblos



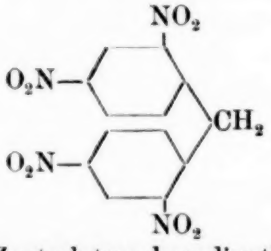
Carbenolbase des Krystallvioletts. Zentralatom koordinativ gesättigt. Farblos



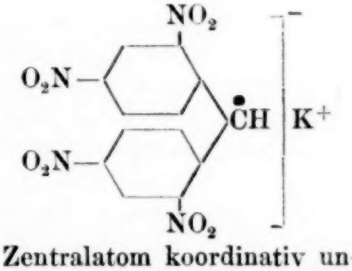
Radikal des Krystallvioletts. Zentralatom koordinativ ungesättigt. Orangegelb



Krystall violett. Zentralatom koordinativ ungesättigt und ionoid



Zentralatom koordinativ gesättigt. Fast farblos



Zentralatom koordinativ ungesättigt und ionoid. Tiefblau

Nach den hier angewandten Symbolen erscheinen die koordinativ ungesättigten ionoiden Atome als optisch höchst wirksame Substitutenten.

---

[1]) Um Mißverständnissen, wie sie gelegentlich immer wieder auftauchen, vorzubeugen, sei auch hier (vgl. hierzu auch W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 118, 321 ff. (1928) wieder nachdrücklich folgendes betont: Die Hervorhebung eines Atoms durch • soll hinweisen darauf, daß: 1. die Ausfüllung der koordinativen Lücke an diesem Atom einen erheblichen Rückgang der Farbe zur Folge hat, wie experimentell feststeht; 2. daß bei Reaktionen, die zu nichtionoiden Produkten führen,

Wenn das Triphenylchlormethan beim Lösen in flüssigem SO_2 oder aber durch Komplexbildung in den ionoiden Zustand übergeht $(C_6H_5)_3C{-}Cl \longrightarrow (C_6H_5)_3C^{\bullet}]^{+}Cl^{-}$ entsteht ein, eventuell komplex gebundenes, Chlorion mit acht äußeren Elektronen und ein Triphenylcarbeniumion, dessen Zentralatom zunächst nur sechs Elektronen auf der äußeren Schale aufweist. Dem Carbeniumion fehlen also zwei Elektronen bis zur Erreichung der Achterschale. Das Carbenium-C hat Elektronenmangel. Es ist daher ein starker Elektronensauger. Mit anderen Worten: das Carbenium-C ist ein sehr stark negativierender Substituent, es ist ein sehr starkes Antiauxochrom. Es muß optisch und, was besonders wichtig ist, auch chemisch die Wirkung eines Antiauxochroms besitzen. Das Carbenium-C wirkt ähnlich, nur wesentlich stärker als eine Nitroguppe.

In einem Azeniumsalz, wie z. B. im Bindschedlerschen Grün

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4\\(CH_3)_2N{-}C_6H_4\end{matrix}\right\rangle N^{\bullet}\Big]^{+}\ Cl^{-}$$

hat das Azenium-N-Atom zunächst ebenfalls nur sechs Elektronen auf der äußeren Schale[1]). Da aber Stickstoff an sich

---

grundsätzlich wenigstens, Anlagerung an dieser Stelle möglich ist. — Diese Symbole sollen aber nicht bedeuten, daß im Ion selbst die Ladung zu 100% an dieser Stelle lokalisiert bleibt unabhängig von der übrigen Struktur des Ions. Es ist vielmehr so, daß im Ion ein Ausgleich der Elektronendichte stattfindet, der sich weder durch die schulmäßigen Valenzstriche, noch durch die modernen Elektronenformeln wiedergeben läßt. Dieser Ausgleich der Elektronendichte kann dazu führen, daß unter Umständen die Ladung auch an einer anderen Stelle des Moleküls in Erscheinung tritt (vgl. besonders bei Pyridinium- und Pyryliumsalzen). Im Sinne der Mesomerielehre sind die hier angewandten Symbole Formeln für sogenannte Grenzzustände. Wie sich in persönlicher Aussprache mit den Herren Fr. Arndt, B. Eistert u. G. Schwarzenbach ergab, bestehen in den Grundanschauungen zumindest keine wesentlichen Gegensätze. Die Frage, ob im gegenwärtigen Augenblick die Beschreibung der Erkenntnisse mit Valenzformeln oder Elektronenformeln zweckmäßiger, didaktisch klarer und heuristisch fruchtbarer ist, soll hier nicht erörtert werden.

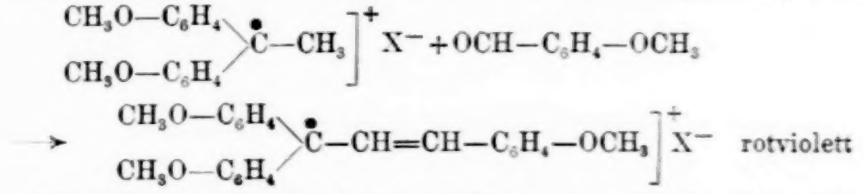
[1]) Man könnte einwenden, in auxochromhaltigen Carbenium- und Azeniumfarbstoffen sei gar kein Carbenium- oder Azenium-ion mehr vorhanden, da die unbesetzten Elektronen der Auxochrome „anteilig" geworden seien. Diese Auffassung wird bekanntlich ausgedrückt mit Formeln, welche

elektronegativer ist als Kohlenstoff, ist das Azenium-N ein noch stärkerer Elektronensauger oder Antiauxochrom als das Carbenium-C.

Die elektronenbindende Wirkung der Antiauxochrome kommt zum Ausdruck in einer Reihe von Reaktionsmöglichkeiten, die präparativ von größter Bedeutung sind. Nur einige der wichtigsten seien hier gestreift. Im Nitromethan, Azetessigester, Malonester, Cyanessigester, Malondinitril u. a. m. ist unter dem Einfluß der Antiauxochrome, wie man sich nicht ganz exakt ausdrückt, der Wasserstoff der Methyl- bzw. Methylengruppe beweglich geworden. Infolgedessen sind Stoffe dieser Art einer Reihe von Kondensations- und Substitutionsreaktionen zugänglich.

Genau das gleiche Verhalten treffen wir nun bei Methylcarbeniumsalzen an. Diese Salze lassen sich mit Aldehyden, Nitrosokörpern, Ketochloriden usw. glatt kondensieren:

Im Gemeinschaft mit Frl. Dr. A. Grüne und den Herren A. Bellefontaine, H. Lorenz, G, Renckhoff, O. Riester und W. Stevens wurden nach diesem Reaktionsmechanismus eine ganze Anzahl neuartiger Methinfarbstoffe dargestellt[1]) z. B.:



Nitromethan reagiert bekanntlich mit Alkali unter Salzbildung, d. h. der starke Protonenacceptor HO^- kann ihm ein Proton entziehen:

---

die alte chinoide Schreibweise in modernisierter Form darstellen. Damit wird aber gerade gesagt, daß Carbenium-C und Azenium-N so starke Elektronensauger sind, daß sie die freien Elektronen der Auxochrome zu binden suchen.

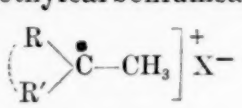
[1]) R. Wizinger, DRP. 639910; R. Wizinger und Auguste Grüne, unveröffentlicht (1930—36); A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; H. Lorenz, Diss. Bonn 1939; G. Renckhoff, Diss. Bonn 1937; O. Riester, Diss. Bonn 1937; W. Stevens, Diss. Bonn 1938.

Trinitromethan gibt sein Proton bereits an den schwachen Protonenacceptor H_2O ab:

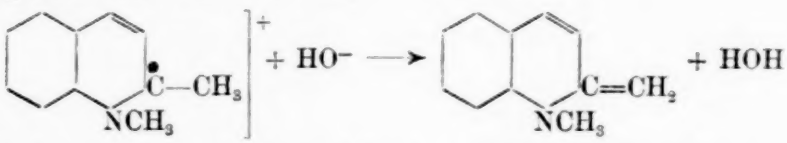
$$(O_2N)_3CH + H_2O \longrightarrow (O_2N)_3\overset{\bullet}{C}]^- + H_2O.H^+$$

Es ist also bereits Säurecharakter.

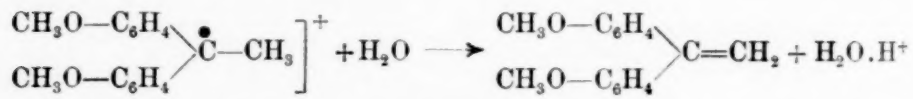
Sind in einem Methylcarbeniumsalz



R und R′, die eventuell ringförmig miteinander verknüpft sein können, starke Elektronenspender, so sättigen sie den Elektronenhunger des Carbenium-C-Atoms weitgehend. Dieses ist dann nur noch ein schwacher Elektronensauger. In einem solchen Fall gibt die CH_3-Gruppe ein Proton nur an starke Protonakzeptoren ab, wie z. B. bei

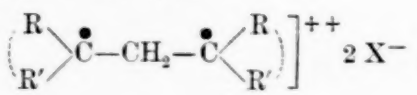


Sind dagegen R und R′ schwach positivierende Gruppen, so bleibt das Carbenium-C ein starker Elektronensauger. Schon Wasser vermag dann aus der Methylgruppe ein Proton abzuspalten[1]) wie z. B. bei:



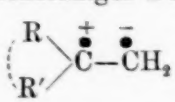
In solchen Fällen bleibt das Carbeniumsalz nur in Lösungen mit großem Säureüberschuß bestehen.

Befinden sich an einer Methylengruppe 2 Carbenium-C-Atome wie in Verbindungen des Typs



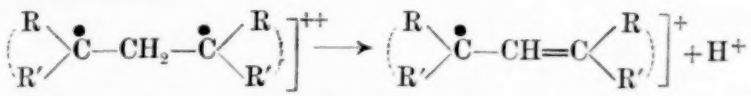
---

[1]) Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß unter Umständen bei der Protonenabspaltung für ganz kurze Zeit das Äthylen in stark polarisierter, besonders reaktionsfähiger Form



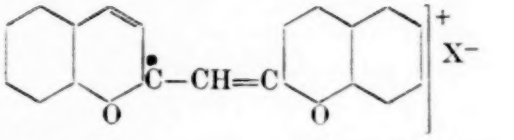
auftreten kann (vgl. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] **154**, 19 (1939).

so wird die Neigung zur Abspaltung eines Protons im Sinne des Formelbildes

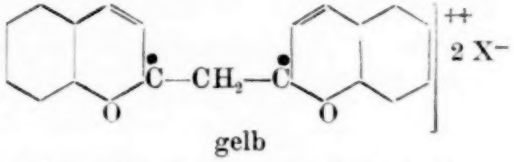


so außerordentlich groß, daß bei mäßig positivierender Wirkung der Reste R und R′ diese Verbindungen nur in konz. Mineralsäuren beobachtbar sind. Erst wenn R und R′ stark positivierende Reste sind, welche den Elektronenmangel der Carbenium-C-Atome weitgehend ausgleichen, sind diese Methylen-dicarbeniumsalze auch bei Gegenwart schwächerer Säure beständig. So geht das Dibenzopyrylocyanin (A)[1]) erst mit konz. Schwefelsäure in das Dicarbeniumsalz über, während das entsprechende Cyanin der Chinolinreihe (B) bereits durch verd. Säure unter Dicarbeniumsalzbildung entfärbt wird:

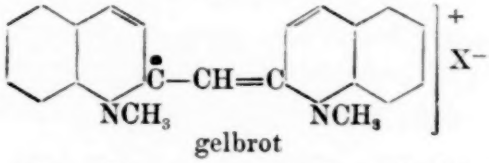
A. Fuchsinrot



konz. Säure →



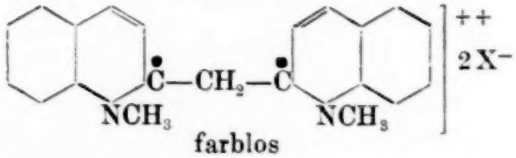
gelb



B.

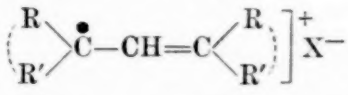
gelbrot

verd. Säure →



farblos

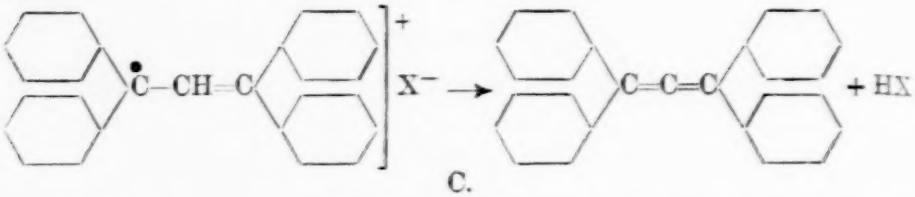
Aber sogar in den Salzen des Typs



wirkt sich der negativierende Einfluß des Carbenium-C dahin aus, daß das Proton der Methingruppe um so leichter abspaltbar ist, je schwächer positivierend die Reste R und R′

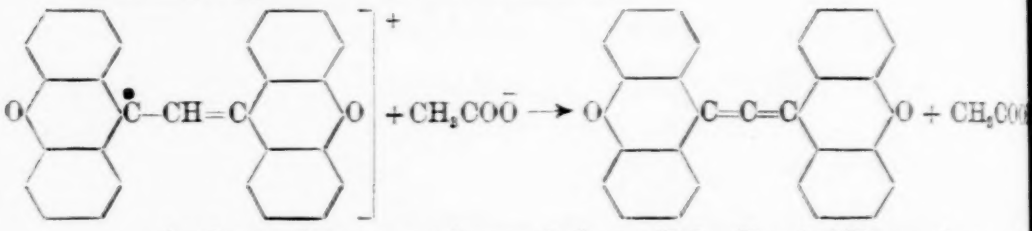
[1]) O. Riester, Diss. Bonn 1937.

sind. Das Tetraphenylvinylencarbeniumsalz (C) ist sehr unbeständig; es spaltet leicht Säure ab und geht über in Tetraphenylallen[1]):



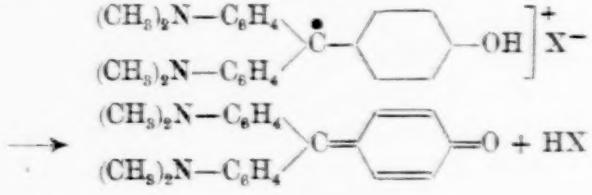
C.

Das entsprechende Xanthenderivat[2]) ist schon beständiger. Aber auch hier genügt schon Natriumacetat in Eisessig, um das Allen zu erhalten. Bereits Acetationen können also der Methingruppe das Proton entziehen:



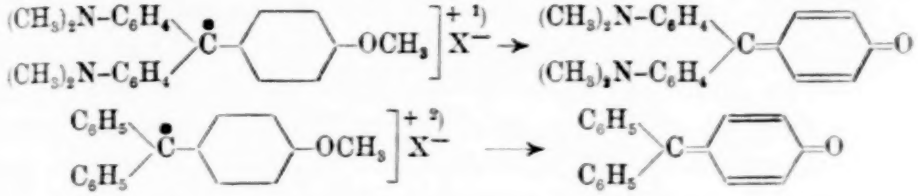
Antiauxochrome steigern bekanntlich die Azidität eines Phenols. Es sei nur erinnert an die Reihe: Phenol-p-Nitrophenol-Pikrinsäure. Führen wir in das Phenol in p-Stellung ein Carbenium-C-Atom ein, so zeigt sich, daß die Azidität der Hydroxylgruppe ganz gewaltig steigt. Sie ist um so größer, je weniger positivierend die Reste R und R′ sind, d. h. je weniger der negativierende Einfluß gelähmt wird. Carbeniumsalze der Zusammensetzung

geben je nach der Natur der Reste R und R′ mehr oder weniger leicht ein Proton ab unter Übergang in mehr oder weniger stark polarisierte Chinone, z. B.:

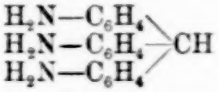


[1]) K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **434**, 134 (1923).
[2]) G. Renckhoff, Diss. Bonn 1937.

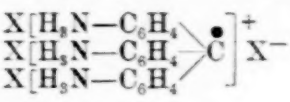
Im ersten Beispiel dürfte die Hydroxylgruppe etwa die Azidität der Essigsäure, im zweiten etwa die der Schwefelsäure besitzen. In der gleichen Linie liegt die Tatsache, daß in den entsprechenden Phenoläthern die Alkylgruppen nur locker gebunden sind und sich durch Erhitzen oder Verseifen leicht abspalten lassen ganz in Analogie zum Trinitroanisol:



Negativierende Gruppen setzen bekanntlich die Basizität eines Amins herab und erschweren damit seine Diazotierbarkeit. Genau das gleiche beobachten wir nun bei Carbenium- und besonders bei Azeniumsalzen mit p- oder o-ständigen Aminogruppen. In der Leukobase des Parafuchsins lassen sich alle



drei Aminogruppen glatt diazotieren, dagegen ist es sehr schwierig, im Parafuchsin selbst alle drei Aminogruppen zu diazotieren. Das Carbenium-C hat die Basizität der Aminogruppen so sehr herabgesetzt, daß die Salze



schwer zu erhalten sind.

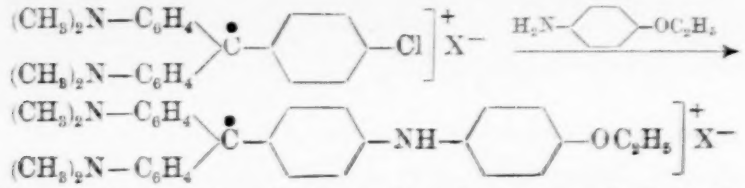
Antiauxochrome in o- und p-Stellung zu einem Chloratom bewirken, daß dieses sich leicht gegen HO–, CH_3O–, RNH– usw. austauschen läßt. Es sei nur an das Dinitrochlorbenzol und Trinitrochlorbenzol erinnert. Der gleichen Reaktionsfähigkeit begegnen wir nun bei p-Chlorcarbeniumsalzen[3], z. B.:

---

[1]) A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 526 (1909).

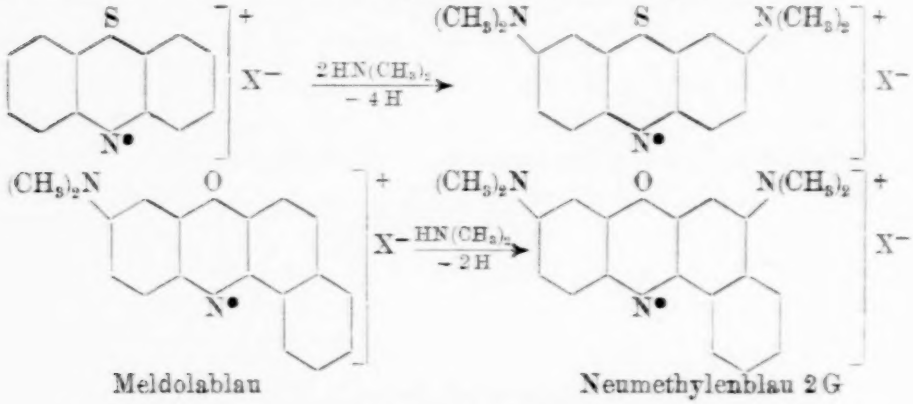
[2]) Bistrzycki u. Herbst, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2375 (1903).

[3]) Patent-Anmeldung I 28754 der I.G. Farbenindustrie.



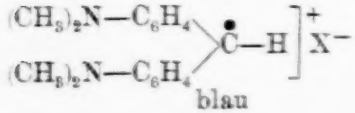
Diese Umtauschreaktionen beruhen darauf, daß die Antiauxochrome bewirken, daß sich in der p-Stellung leicht Hydroxylionen und Amine anlagern[1].

Da das Azeniumion noch wirksamer ist als das Carbeniumion, beobachten wir derartige Reaktionen besonders deutlich bei Azinfarbstoffen. So lassen sich in Azeniumsalze, besonders glatt bei Gegenwart dehydrierender Agenzien, leicht Aminogruppen einführen. Es sei nur erinnert an den klassischen Konstitutionsbeweis des Methylenblau und an die Umwandlung von Meldolablau in das sogenannte Neumethylenblau 2G:

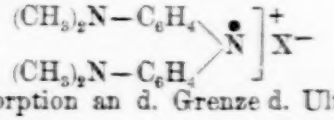


Meldolablau — Neumethylenblau 2G

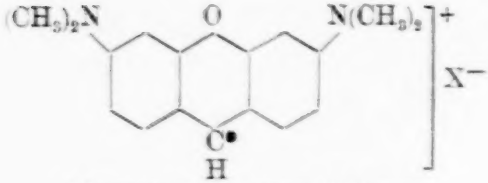
Vergleichen wir analog gebaute Carbenium- und Azeniumsalze, so sehen wir sofort, daß das Azenium-N-Atom optisch sehr viel stärker wirksam ist als das Carbenium-C-Atom:



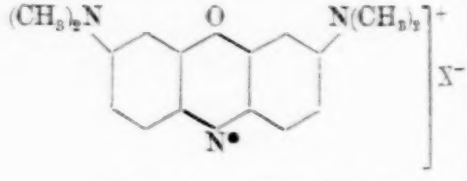
blau



grün; Absorption an d. Grenze d. Ultrarot



blaurot: λ_{max} etwa 550 mμ



blau: λ_{max} etwa 660 mμ

[1] Vgl. hierzu: R. Wizinger u. M. Coenen, J. prakt. Chem. [2] 153, 127 (1938).

Betrachten wir nun den allgemeinen Aufbau derartiger Farbstoffe, so ergibt sich, daß diese farbigen Kationen folgende drei Arten von Bausteinen enthalten:

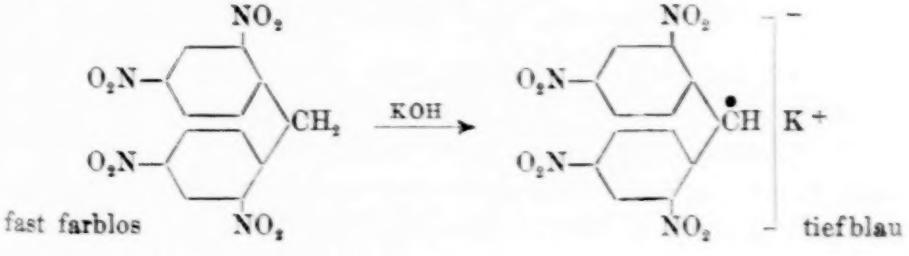
1. Auxochrome, d. h. positivierende Gruppen.
2. Aryle oder sonstige polarisierbare Gruppen.
3. Positiv ionoide koordinativ ungesättigte Atome, und diese sind, wie eben gezeigt wurde, Antiauxochrome, d. h. negativierende Gruppen. Diese positiven Ionen besitzen also genau den gleichen allgemeinen Aufbautypus wie die nicht salzartigen Farbstoffe, nämlich:

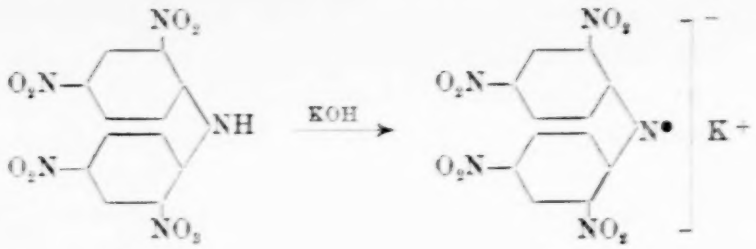
Positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppen

Der Azenium-Stickstoff ist das stärkst wirksame Antiauxochrom, dann folgt der Carbenium-Kohlenstoff. Beide aber sind, wie gezeigt wurde, sowohl hinsichtlich der negativierenden Wirkung wie in der optischen Wirkung den übrigen Antiauxochromen wie $-NO_2$, $-NO$ u. a. deutlich überlegen. Es bedarf daher bei nichtionoiden Farbstoffen schon der mehrfachen Einführung der üblichen Antiauxochrome in besonders günstiger Anordnung, um die Farbintensität und Farbtiefe von Triphenylmethanfarbstoffen oder Azinen einigermaßen zu erreichen.

Wenn eine Wasserstoffverbindung unter geeigneten Bedingungen dissoziiert, so bleiben an dem Atom, an welches das Proton gebunden war, die Bindungselektronen zurück. Das negativ ionoide koordinativ ungesättigte Atom besitzt also unbesetzte Elektronen und ist damit zum Elektronenspender geworden. Ein koordinativ ungesättigtes negativ ionoides Atom ist also ein positivierender Substituent; es muß demnach optisch und chemisch die Wirkung eines Auxochroms zeigen und im gleichen Sinne wirken wie eine Aminogruppe.

Die optische Wirkung derartiger negativ ionoider Atome sei durch folgende Beispiele erörtert:

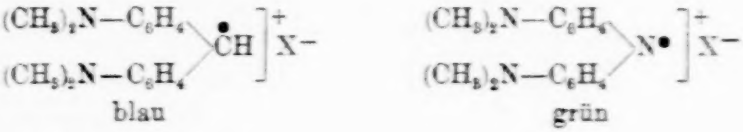




gelb — scharlachrot

fast farblos — orangegelb

Während der Azenium-Stickstoff dem Carbenium-Kohlenstoff an optischer Wirkung überlegen ist, ist umgekehrt der Carbeniat-Kohlenstoff wesentlich wirksamer als der Azeniat-Stickstoff:



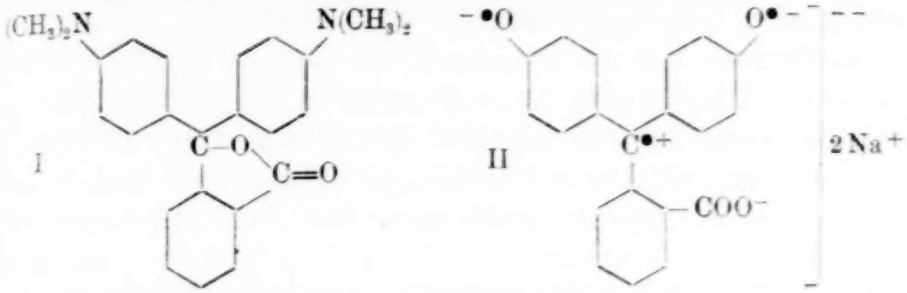
blau — grün

blau — scharlachrot

Dies ist durchaus verständlich. Stickstoff ist von Natur elektronegativer als Kohlenstoff. Der Azenium-Stickstoff ist daher ein stärkerer Elektronensauger als der Carbenium-Kohlenstoff. Der Azeniat-Stickstoff dagegen muß eben deshalb ein schwächerer Elektronenspender sein als der Carbeniat-Kohlenstoff. Aus dem noch stärker elektronegativen Charakter des Sauerstoffs ergibt sich, daß der Phenolat-Sauerstoff noch schwächer positivierend wirkt als der Azeniat-Stickstoff, weil er die freien Elektronen noch stärker bindet als dieser.

Immerhin ist die positivierende Wirkung des $-O^{\bullet -}$ noch stärker als diejenige der Dimethylaminogruppe. Das Tetramethyldiaminophthalid (I) ist im Gegensatz zum Dinatriumsalz des Phenolphthaleins (II) noch farblos. Die beiden Phenolat-Sauerstoffatome wirken derart positivierend, daß innere Ioni-

sation und damit Farbe auftritt, während der Einfluß der Dimethylaminogruppen dazu nicht hinreicht[1]):



Mit der Erkenntnis, daß die koordinativ ungesättigten negativ ionoiden Atome stark positivierende Gruppen sind, ergibt sich nun weiter, daß auch die intensiv farbigen Carbeniate, Azeniate und Phenolate ebenfalls aufgebaut sind nach dem Schema:

Positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppen

Damit aber ist dieses Aufbauprinzip als das allen Farbstoffen zugrunde liegende erkannt, mag es sich nun um nichtionoide Farbstoffe handeln oder um Farbsalze mit farbigem Kation oder Anion.

Die alten Wittschen Chromophore sind, wie oben betont, als negativierende Gruppen oder Antiauxochrome erkannt. Die Reihe der Antiauxochrome ist zu ergänzen durch die positiv ionoiden koordinativ ungesättigten Atome (positiv ionoide Chromophore).

Die alten Wittschen Auxochrome sind positivierende Gruppen. Ihre Reihe ist zu ergänzen durch die koordinativ ungesättigten negativ ionoiden Atome (negativ ionoide Chromophore).

Die große Bedeutung des ionoiden Zustandes liegt darin, daß die ionoiden koordinativ ungesättigten Atome (die ionoiden Chromophore nach Dilthey-Wizinger) die optisch und chemisch am stärksten wirksamen Auxochrome und Antiauxochrome sind.

[1]) Vgl. hierzu: R. Wizinger, Organische Farbstoffe, S. 60; R. Wizinger u. H. Wenning, Helv. chim. Acta **23**, 247 (1940); G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta **20**, 1591 (1937); C. V. Gheorghiu, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **2**, 233 (1935).

Die Formulierung der Farbsalze als Carbenium- oder Azeniumsalze, als Azeniate und Phenolate usw. ist also nicht der Ausfluß einer Spekulation ohne praktische Bedeutung. Diese Symbole wollen vielmehr der Ausdruck sein für scharf umrissene Erkenntnisse, die zu neuen Arbeitshypothesen führen.

Im folgenden soll nun die Anwendung dieser Erkenntnisse auf ein bestimmtes Problem gezeigt werden, nämlich auf die Inversion der Auxochrome. Der Ausdruck „Inversion der Auxochrome" wurde von Hugo Kauffmann[1]) geprägt. Er bezeichnet damit die Tatsache, daß Auxochrome in unmittelbarer Verkettung mit einem Chromophor, d. h. ohne Zwischenschaltung eines Benzolringes oder einer Äthylenbindung, nicht farbvertiefend, sondern sogar stark farbaufhellend wirken. Kauffmanns Chromophorbegriff deckt sich im wesentlichen mit demjenigen O. N. Witts. Je stärker bathochrom ein Auxochrom wirkt, wenn sich zwischen ihm und dem Chromophor ein Benzolkern befindet, um so stärker hypsochrom wirkt es bei direkter Bindung an den Chromphor.

So seien die Nitrodimethylaniline $O_2N—C_6H_4—N(CH_3)_2$ gelb bis rot, das Dimethylnitramid $O_2N—N(CH_3)_2$ dagegen farblos. Außerdem weist er auf folgende Tatsachen hin:

$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$	gelb	$C_6H_5—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—C_6H_5$	blau
$CH_3O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OCH_3$	farblos	$C_6H_5—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—CH_3$	blau
$HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$	farblos	$CH_3O—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—OCH_3$	gelb
$H_2N—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH_2$	farblos	$H_2N—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—NH_2$	farblos

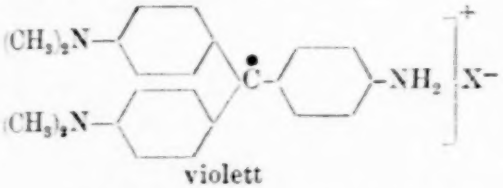
Cinnamylidenmalonsäure sei gelb, ihre Alkalisalze dagegen farblos:

$C_6H_5—CH=CH—CH=C(COOH)_2$ gelb — $C_6H_5—CH=CH—CH=C(COONa)_2$ farblos

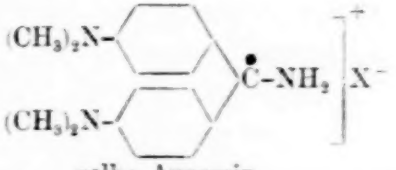
[1]) Hugo Kauffmann, Valenzlehre S. 522ff.; Stuttgart, Verlag F. Enke 1911; derselbe: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 292 u. 299, Chemie in Einzeldarstellungen, Band X, Verlag F. Enke, Stuttgart 1920.

Nun ist von den Nitrophenolen, von aromatischen Oxyketonen z. B. dem Alizarin, von Oxyazofarbstoffen u. a. bekannt, daß der Übergang von —OH in—ONa stark bathochrom wirkt. Bei der Cinnamylidenmalonsäure, wo das —OH unmittelbar an der chromophoren Carbonylgruppe sich befindet, trete das Umgekehrte ein. Überhaupt bewirke ganz allgemein, auch bei einfach gebauten Carbonsäuren wie der Benzoesäure, die Salzbildung eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen.

Die Wittschen Chromophore sind, wie wir soeben sahen, negativierende Gruppen, Antiauxochrome, desgleichen der Carbenium- und Azeniumchromophor. Die Inversion der Auxochrome läßt sich nun auch bei Carbeniumsalzen in auffälliger Weise beobachten, z. B.:

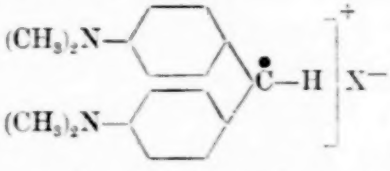


violett



gelb; Auramin

Das Auramin absorbiert bei wesentlich kürzeren Wellen nicht nur als der entsprechende Triphenylmethanfarbstoff, sondern sogar als das entsprechende Diphenylmethanderivat, wo die Aminogruppe überhaupt fehlt:

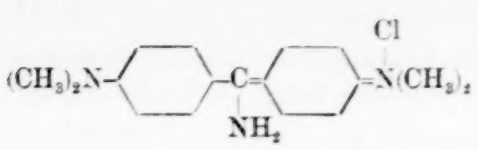


tiefblau

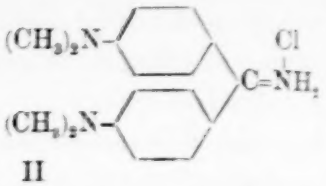
Gerade dieser Fall erschien seinerzeit so überraschend und widerspruchsvoll, daß er zu ausgiebigen Diskussionen über die Konstitution des Auramins geführt hat[1]). So wurde die durchaus berechtigte Frage aufgeworfen, ob das Gelb des Auramins nicht vielleicht ein Gelb zweiter Ordnung sei. Eine Absorptionsbande im Ultrarot wurde aber nicht gefunden. Man stritt darüber, ob Auramin chinoide Struktur habe (I) oder ein Imoniumsalz sei (II). Die interessante Beobachtung Sempers[2]),

[1]) Näheres vgl. Fr. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Aufl. Band 1, S. 70; Berlin 1934, Julius Springer.

[2]) Liebigs Ann. 381, 234 (1911).



I

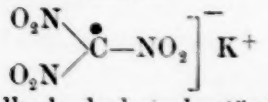


II

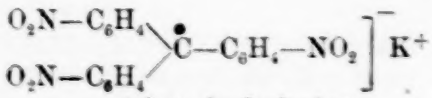
daß beim Acetylieren das gelbe Auramin in das tiefblaue Acetylauramin — das wiederum chinoid gebaut sein müsse — übergeht, unterstreicht nur die merkwürdige Erscheinung der Inversion der Auxochrome. Während nämlich die Acetylierung der Aminogruppe sonst immer farbaufhéllend wirkt, wirkt sie hier farbvertiefend.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß positiv ionoide Atome Antiauxochrome sind, gelingt es jedoch leicht, die Inversion der Auxochrome zu deuten und darüber hinaus allgemein gültige Beziehungen zu finden, die auch zur Synthese neuer Farbsalze anregen.

Ersetzen wir im Wassermolekül H—O—H ein H durch O_2N—, so erhalten wir die Salpetersäure O_2N—O—H. Denken wir uns nun zwischen O_2N— und OH einen Benzolkern eingefügt, so gelangen wir zum p-Nitrophenol O_2N— —OH. Dieses ist bekanntlich eine deutlich stärkere Säure als das Phenol ($k = 7{,}0 \cdot 10^{-8}$ bzw. $1{,}09 \cdot 10^{-10}$). Das Antiauxochrom O_2N— wirkt also durch den Benzolkern hindurch negativierend auf den Sauerstoff der Hydroxygruppe. p-Nitrophenol ist aber ganz wesentlich schwächer sauer als die Salpetersäure, d. h. der negativierende Einfluß der Nitrogruppe ist nur zu einem Bruchteil durch den Benzolkern hindurchgelangt. Genau das gleiche Bild sehen wir bei der Einführung von Nitrogruppen oder anderen Antiauxochromen in das Methan oder das Ammoniak. Trinitromethan ist eine starke Säure, deren Alkalisalze gegen Wasser durchaus beständig sind. Das Trinitrotriphenylmethan bildet mit alkoholischem Kali tiefviolette Salze. Es ist also deutlich saurer als Triphenylmethan, aber wesentlich schwächer sauer als Trinitromthan, denn die violetten Salze werden durch Wasser zersetzt:



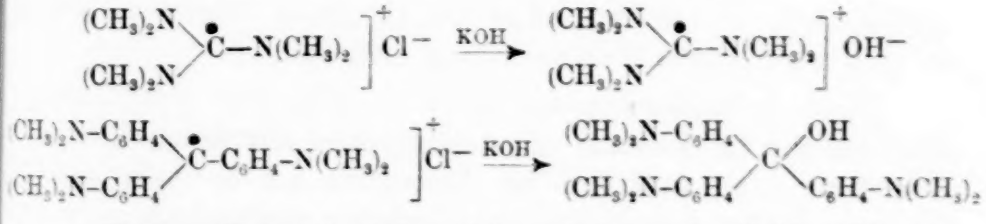
gelb, hydrolysenbeständig



violett, hydrolysiert

Ganz entsprechend wird auch die positivierende Wirkung der Auxochrome nur zu einem kleinen Teil durch den Benzolkern hindurchgelassen. Chlormethan ist eine nichtionoide Verbindung. $H_3C^{\bullet +}$, das einfachste Carbeniumion, ist ein derart starker Elektronensauger, daß es das Chlorion fest bindet. Wenn bei einer Reaktion einfache Carbeniumionen auftreten, so addieren sie sich sofort an Gruppen oder Moleküle mit freien Elektronen. So findet z. B. die Entstehung der tertiären Oxoniumsalze ihre Erklärung, wie H. Meerwein[1]) gezeigt hat. Führen wir aber Dimethylaminogruppen in das Chlormethan ein, so ionisiert das Chlor ab. Die Dimethylaminogruppen füllen den Elektronenmangel des Carbenium-C so weitgehend aus, daß dieses nur noch eine schwache Anziehungskraft auf das Chlorion ausübt. Das Hexamethyltriamino-carbeniumchlorid (Hexamethylguanidoniumchlorid) verhält sich wie das Chlorid eines Alkalimetalls. Das entsprechende Hydroxyd ist ionoisiert; es ist eine Base von der Stärke der Kalilauge. Das Carbenium-C hat durch die unmittelbare Verknüpfung mit den Dimethylaminogruppen seine elektronensaugende Wirkung weitgehend verloren; es ist nur noch ein schwaches Antiauxochrom.

Durch Zwischenschaltung von Benzolkernen wird aus dem Hexamethyltriaminocarbeniumchlorid das Krystallviolett. Der positivierende Einfluß der Dimethylaminogruppen macht sich auch hier noch insoweit bemerkbar, als diese Verbindung ein Salz ist im Gegensatz zum Triphenylchlormethan. Beim Zusatz von Alkali aber fällt nach einiger Zeit die nichtionisierte Carbinolbase aus. Hier hat das Carbenium-C noch so weit Elektronenmangel, daß es Hydroxylionen bindet:



Weitere Beispiele ließen sich noch in großer Zahl anführen.

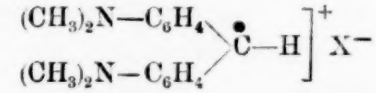
Aus diesen an sich altbekannten Tatsachen ergibt sich folgende, eigentlich selbstverständliche Regel:

[1]) J. prakt. Chem. [2] 154, 83 (1939).

Ist eine positivierende Gruppe unmittelbar an eine stark negativierende gebunden, so wird deren negativierende Wirkung herabgesetzt. Aus einem starken Antiauxochrom wird so ein schwaches Antiauxochrom. Ist umgekehrt eine negativierende Gruppe unmittelbar an eine stark positivierende Gruppe gebunden, so wird dadurch deren positivierende Wirkung herabgesetzt. Oder einfacher: Unmittelbar miteinander verbundene Auxochrome und Antiauxochrome schwächen sich gegenseitig.

Farbstoffe sind, wie soeben dargelegt wurde, ganz allgemein aufgebaut aus positivierenden, polarisierbaren und negativierenden Gruppen. Die Farbe ist um so tiefer, je stärker wirksam die positivierenden und negativierenden Gruppen sind.

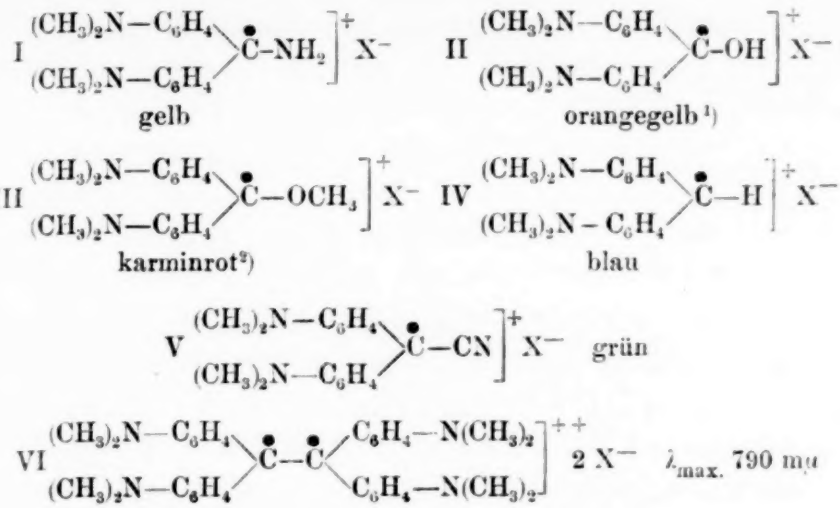
In den tiefblauen Salzen des Tetramethyldiaminobenzhydrols



wirken positivierend die beiden Dimethylaminogruppen. Die polarisierbaren (amphoteren) Gruppen sind die beiden Benzolkerne. Das Carbenium-C-Atom ist die stark negativierende Gruppe. Gehen wir nun zum Auramin über, indem wir das H am Carbenium-C ersetzen durch $-NH_2$, so wird damit aus dem stark wirksamen Antiauxochrom ein nur noch schwach wirksames. Somit aber muß ein stark hypsochromer Effekt eintreten.

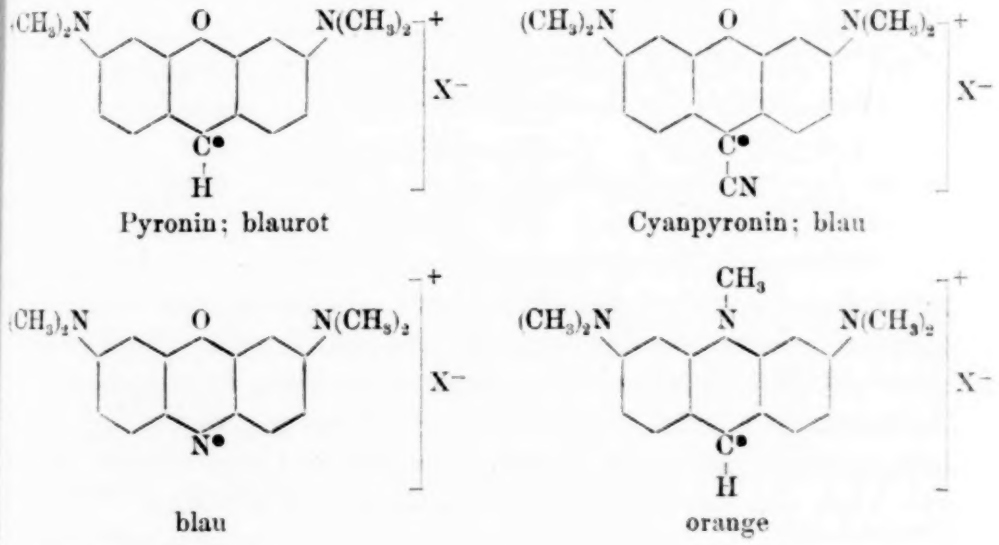
Schalten wir durch Acetylieren, d. h. durch unmittelbares Anfügen eines Antiauxochroms an die Aminogruppe deren positivierende Wirkung weitgehend aus, so erhält das Antiauxochrom $>\overset{\bullet}{C}^{+}-$ nahezu seine ursprüngliche Stärke zurück: es muß auch wieder Farbvertiefung eintreten.

Diese Betrachtungsweise führt zu folgender Forderung: Ersetzen wir im Auramin die Aminogruppe durch schwächere Auxochrome, so muß sich die Absorption um so mehr nach längeren Wellen verschieben, je schwächer das Auxochrom ist. Gehen wir gar zu Antiauxochromen über, so muß die Absorption bei noch längeren Wellen erfolgen als bei den Salzen des Michlerschen Hydrols. Daß dies in der Tat der Fall ist, geht aus folgender kleinen Zusammenstellung hervor:

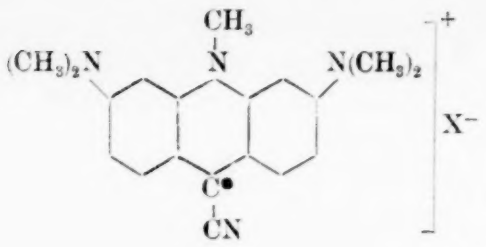


Verbindung V, das Tetramethyldiaminodiphenyl-cyancarbeniumsalz[3]) hat etwa den gleichen Farbton wie das Bindschedlersche Grün, d. h. die Gruppe $>\overset{\bullet}{C}^{+}—CN$ hat etwa die gleiche optische Wirkung wie der Azeniumstickstoff.

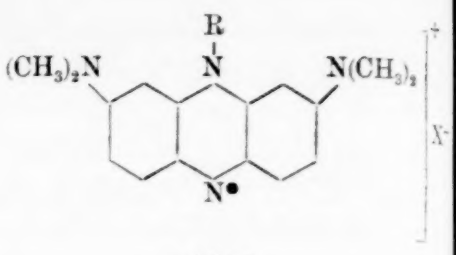
Schon 1913 hatten P. Ehrlich und L. Benda[4]) darauf hingewiesen, daß Farbsalze mit dieser Atomgruppierung etwa den gleichen Farbton aufweisen wie die entsprechenden Azine:



[1]) W. Madelung, J. prakt. Chem. [2] **114**, 49 (1926).
[2]) W. Madelung, J. prakt. Chem. [2] **114**, 1 ff. (1926).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3294 (1894).
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1931 (1913).

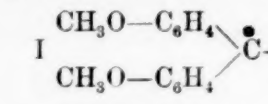


violett

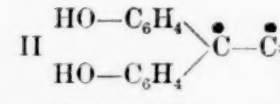


violett

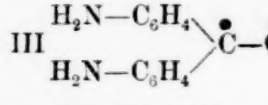
Verbindung VI, das Tetrakis-dimethylaminophenyl-dicarbeniumsalz wurde ziemlich gleichzeitig von W. Madelung[1]) sowie von R. Wizinger[2]) aufgefunden. R. Wizinger untersuchte gemeinsam mit J. Fontaine[2]) und R. Knipp[3]) die Klasse der Tetraphenyldicarbeniumsalze etwas näher und beschrieb folgende Farbsalze:



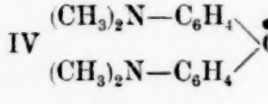
I 2 X^- blau[2])



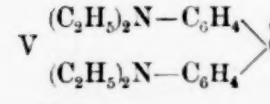
II 2 X^- blau[2])



III 2 X^- grün[2])[3])



IV 2 X^- violett[1])[2])



V 2 X^- violett[3])

Während nun sonst Farbstoffe mit Dimethyl- oder Diäthylaminogruppen immer tieferfarbig sind als solche mit Aminogruppen, scheint hier das Gegenteil der Fall zu sein. Die Farbsalze mit Methoxy- und Oxygruppen sind blau, diejenigen mit Aminogruppen grün, diejenigen mit Dimethyl- und Diäthylaminogruppen aber nur violett! Die nähere Untersuchung ergab aber, daß das Absorptionsmaximum des Farbsalzes III bei

[1]) W. Madelung u. M. Oberwegner, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2469 (1927).

[2]) R. Wizinger, Z. angew. Chem. 1927, 675; R. Wizinger und J. Fontaine, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1377 (1927).

[3]) R. Knipp, Diss. Bonn 1931.

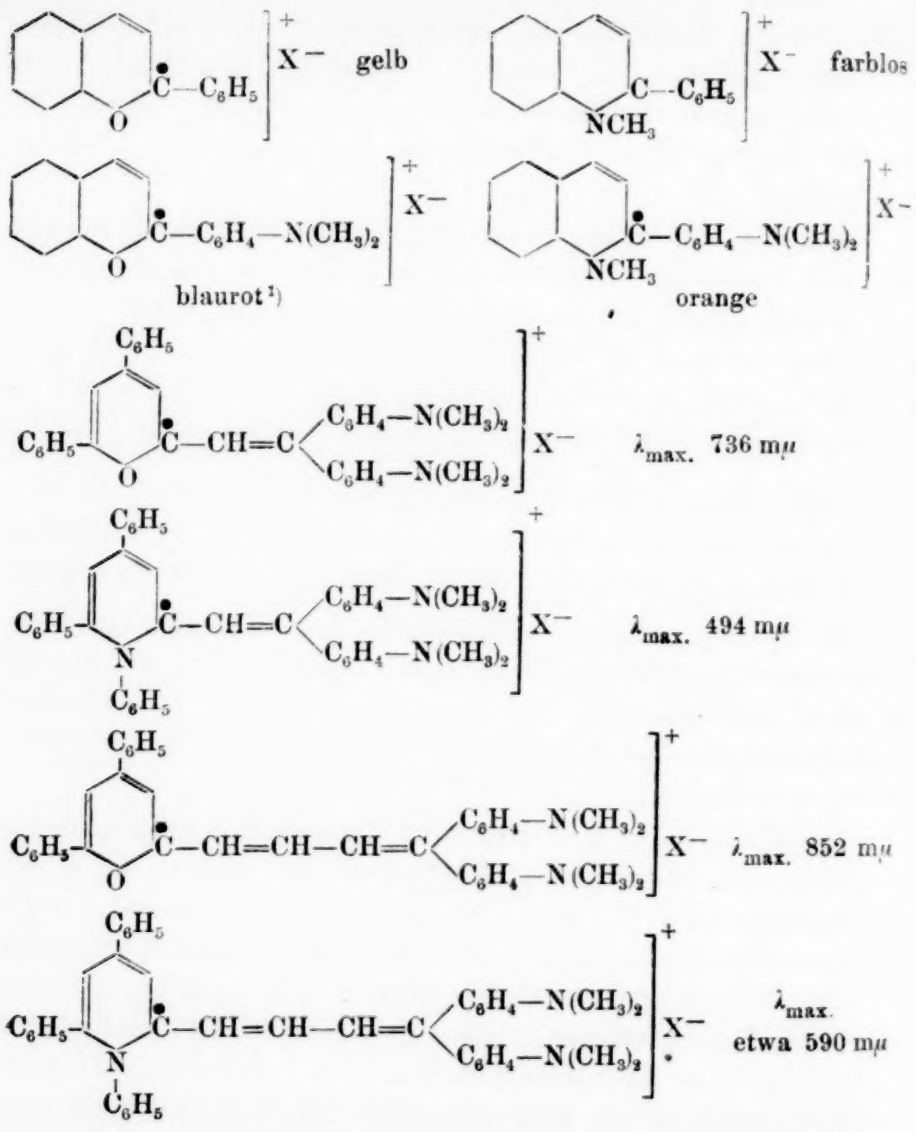
rund 730 mμ, dasjenige des Farbsalzes IV bei rund 790 mμ und dasjenige von VI sogar bei rund 860 mμ liegt. Die Dialkylaminogruppen wirken also auch hier stärker bathochrom als die Aminogruppe. Die Maxima sind sogar ins Ultrarot verschoben.

Für die Durchführung der Messungen im Ultrarot möchte ich dem damaligen Direktor des physikalischen Instituts der Universität Bonn, Herrn Prof. Dr. H. Konen, sowie Herrn Dr. Buss[1]) auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Daß so einfach gebaute Farbsalze eine so überraschend langwellige Absorption zeigen, erklärt sich jetzt in einfacher Weise: Mit dem starken Antiauxochrom $>\overset{+}{\overset{\bullet}{C}}-$ ist das gleiche Antiauxochrom unmittelbar verknüpft, und dies bedingt naturgemäß eine besonders starke Steigerung der Wirksamkeit.

Es ist also möglich, allein durch Variation des mit dem Carbenium-C verknüpften Substituenten bei sonst unveränderter Struktur des Moleküls die Absorptionsbande vom violetten Ende her durch das ganze Spektrum hindurch bis ins Ultrarot zu verschieben.

Pyridiniumsalze sind wesentlich hydrolysenbeständiger als Pyryliumsalze. Dies rührt daher, daß die Alkyl- oder Arylaminogruppe den Elektronenmangel des Carbenium-C weitgehender behebt als der ätherartige Brückensauerstoff, der etwa wie eine Phenoxygruppe wirken dürfte. Das Carbenium-C der Pyryliumsalze besitzt eine größere Elektronenaffinität und lagert deshalb leichter Hydroxylionen an. Das Carbenium-C-Atom der Pyryliumsalze ist also ein stärkeres Antiauxochrom geblieben als dasjenige der Pyridiniumsalze. Daher sind auch Pyryliumsalze stets tieferfarbig als die entsprechenden Pyridiniumverbindungen. Einfache Pyridinium- und Chinoliniumsalze sind farblos, Pyryliumsalze aber gelb. Wesentlich deutlicher zeigt sich aber die überlegene Wirkung der Gruppe $-O-\overset{\bullet}{\overset{+}{C}}<$ gegenüber der Gruppe $-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\overset{\bullet}{\overset{+}{C}}<$ beim Vergleich entsprechender Pyridino- und Pyrylocyanine:

[1]) W. Buss, Diss. Bonn 1932.

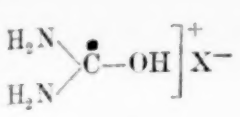


Hypsochrome Effekte von rund 230—250 mμ beim Übergang von einem Pyrylocyanin zum Pyridinocyanin haben wir häufiger beobachtet[2]).

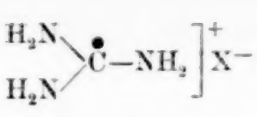
Die Farblosigkeit der Salze des Harnstoffs (I), des Guanidins (II), des Antipyrins (III) und vieler anderer Carbeniumsalze mit einer oder mehreren Aminogruppen unmittelbar am Carbenium-C-Atom bietet nun nichts auffallendes mehr.

¹) R. Wizinger u. Auguste Grüne, unveröffentlicht.

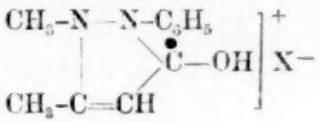
²) R. Wizinger, Z. angew. Chem. 1938, 895; A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; O. Riester, Diss. Bonn 1937; W. Stevens, Diss. Bonn 1938.



I



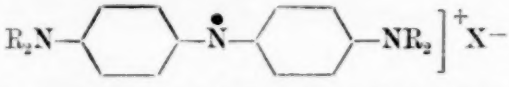
II



III

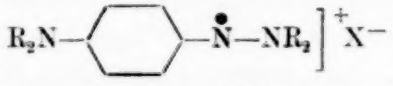
Die Carbonylgruppe und Thiocarbonylgruppe sind, wie schon mehrfach erwähnt, Antiauxochrome. Durch Verknüpfung mit einem Auxochrom wird ihre chemische und optische Wirkung um so mehr ausgeschaltet, je stärker positivierend das Auxochrom ist. Da nun $-O^{\bullet -}$ ein stärkeres Auxochrom ist als —OH, wird verständlich, daß die Salzbildung bei Carbonsäuren von einem hypsochromen Effekt begleitet ist. In gleicher Weise erklärt sich der Farbrückgang bei den oben erwähnten Beispielen: Diacetyl, Oxamid, Thiobenzophenon, Thiokohlensäureester, Thioharnstoff.

Die Inversion der Auxochrome läßt sich auch in der Klasse der Azeniumsalze an zahlreichen Verbindungen beobachten. Denken wir uns aus Verbindungen vom Typus des Bindschedlerschen Grüns

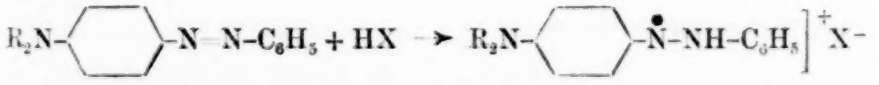


(R = H, Alkyl, Aryl),

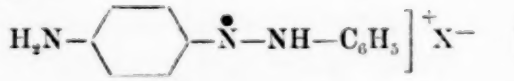
die sämtlich im äußersten Rot absorbieren, einen Benzolkern entfernt, so erhalten wir Verbindungen der allgemeinen Formel:



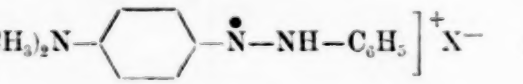
Hierhin gehören die Säureadditionsprodukte an Aminoazofarbstoffe:



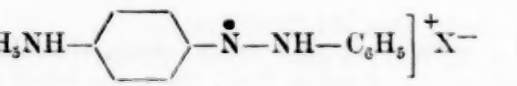
Auf der Bildung derartiger Verbindungen beruht bekanntlich der Farbumschlag der Indicatoren der Azoreihe in saurer Lösung, z. B.:



blaurot

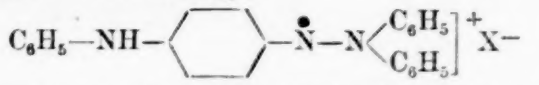


rotviolett

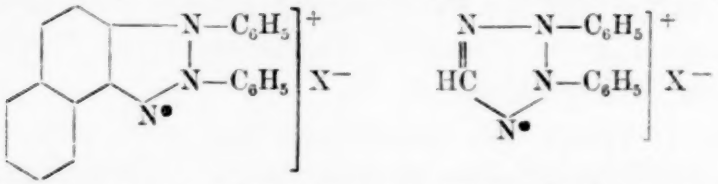


violett

Erwähnt sei hier auch eine von H. Wieland und Weber beschriebene Verbindung:

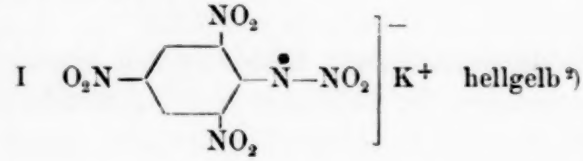


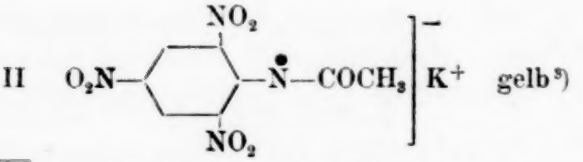
Gegenüber dem Bindschedlerschen Grün und den anderen Indaminen ist ein erheblicher hypsochromer Effekt eingetreten. Freilich hat hier das äußerst starke Antiauxochrom $-N^{\bullet+}$, das dem Carbenium-C beträchtlich überlegen ist, trotz der mit ihm verbundenen Aminogruppe immer noch eine stärkere optische Wirkung als das Carbenium-C im Auramin. Farblos aber sind die-Triazolium- und Tetrazoliumsalze, z. B.:



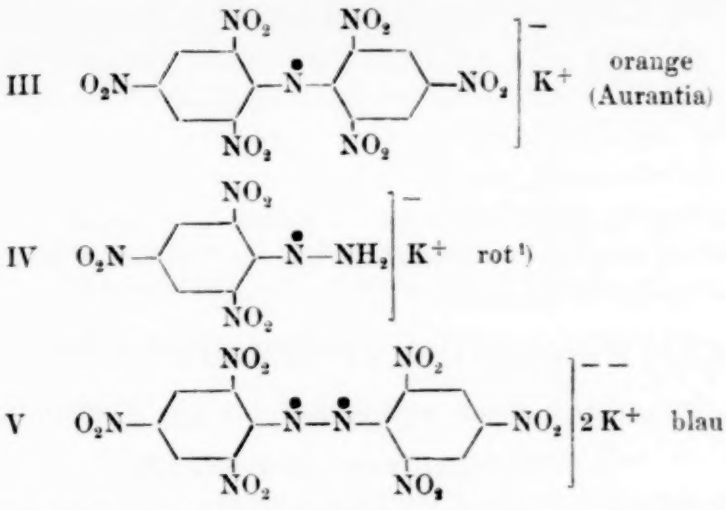
Hier hat das Azenium-N seine Eigenschaft als Antiauxochrom weitestgehend verloren. Dementsprechend sind diese Salze auch durchaus hydrolysenbeständig. Die Hydroxyde sind starke Basen.

Der Inversion der Auxochrome muß eine Inversion der Antiauxochrome gegenüberstehen, d. h. verknüpfen wir ein negativ ionoides Atom unmittelbar mit einem Antiauxochrom, so muß eine Farbaufhellung eintreten. Umgekehrt aber muß die Verknüpfung eines negativ ionoiden Atoms mit einem Auxochrom eine Farbvertiefung zur Folge haben. Die folgende kleine Zusammenstellung bestätigt die Richtigkeit dieser Arbeitshypothese.





[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3260 (1910).
[2]) O. N. Witt u. E. Witte, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3094 (1908).
[3]) P. van Romburgh, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **10**, 138 (1891).



In Verbindung V haben wir das Gegenstück zu den Tetraaryldicarbeniumsalzen vor uns. Hier sind zwei Azenium-N, d. h. zwei starke Auxochrome miteinander verbunden und verstärken sich in ihrer Wirkung, daher die Farbvertiefung nach blau.

In der Reihe der Carbeniate läßt sich die Inversion der Antiauxochrome gleichfalls beobachten, doch steht hier die Ausarbeitung anschaulicher Reihen noch aus.

Wir können das Ergebnis dieser Betrachtung folgendermaßen zusammenfassen:

1. Positiv ionoide koordinativ ungesättigte Atome (positiv ionoide Chromophore) sind starke Antiauxochrome.

2. Negativ ionoide koordinativ ungesättigte Atome (negativ ionoide Chromophore) sind starke Auxochrome.

3. Da sich unmittelbar miteinander verbundene Auxochrome und Antiauxochrome gegenseitig schwächen, wirkt ein Auxochrom an einem positiv ionoiden Chromophor hypsochrom, ebenso ein Antiauxochrom an einem negativ ionoiden Chromophor (Inversion der Auxochrome und Antiauxochrome).

4. Da sich zwei unmittelbar aneinander gebundene Auxochrome oder Antiauxochrome verstärken, wirkt ein Antiauxochrom an einem positiv ionoiden Chromophor bathochrom, desgleichen ein Auxochrom an einem negativ ionoiden Chromophor.

[1]) Vgl. hierzu: R. Hansen, Diss. Bonn 1928.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. R. Wizinger, Zürich 1, Auf der Mauer 7.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Konstitution der Butadienpolymerisate

259. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1]

Von **H. Staudinger** und **Kl. Fischer**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1940)

Es werden an Lösungen von Butadienpolymerisaten osmotische und viscosimetrische Messungen ausgeführt und daraus die K_m-Werte berechnet. Die K_m-Werte von diesen Stoffen mit verzweigten Molekülen sind annähernd gleich groß wie die von Kautschuk. Daraus wird gefolgert, daß auch die Makromoleküle des Kautschuks verzweigt sind, wenn auch die Art der Verzweigung eine andere wie bei den Butadienpolymerisaten sein muß.

1. Über die Verzweigung in den Makromolekülen der Polybutadiene

Bei der Polymerisation des Butadiens entstehen Polymerisationsprodukte, deren Makromoleküle Verzweigungen aufweisen. Die Aneinanderlagerung der Butadienmoleküle zu Polymeren kann ganz verschiedenartig erfolgen[2]. Dieselbe findet nicht ausschließlich in 1,4-Stellung (vgl. Formel 1) oder 1,2-Stellung (vgl. Formel 2) statt, sondern bei der Polymerisation tritt eine Addition in 1,2 und 1,4-Stellung ein (vgl. Formel 3a und 3b). Dadurch bilden sich stark verzweigte

[1]) Zugleich 50. Mitteilung über Kautschuk; 258. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen und 49. Mitteilung über Kautschuk H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

[2]) Auf die verschiedenen Möglichkeiten des Baues hat E. Konrad hingewiesen; vgl. E. Konrad, Kautschuk **13**, 1 (1937); Vortrag auf dem 10. Internationalen Chemikerkongreß in Rom 1938.

Moleküle aus, da die Seitenketten mit ihren Doppelbindungen weitere Butadienmoleküle entweder in 1,2- oder in 1,4-Stellung anlagern. Schließlich ist es nicht ausgeschlossen, daß sich in geringem Maße auch zwei Butadienmoleküle primär nach einer Diensynthese zu Vinylcyclohexen zusammenlagern[1]), das nach Aktivierung seiner Doppelbindungen mit weiteren Butadienmolekülen in 1,2- und 1,4-Stellung reagiert[2]).

Die technische Polymerisation des Butadiens wurde zuerst mit Natrium (Zahlenbuna) ausgeführt[3]). Heute polymerisiert man das Butadien meist in emulgiertem Zustand[4]), wobei auch Mischpolymerisate (Buchstabenbuna) hergestellt werden[5]). Letztere wurden in der folgenden Arbeit nicht untersucht, da sie in der Regel unlöslich bzw. begrenzt quellbar sind, so daß man weder die Größe noch die Gestalt ihrer Makromoleküle im Gegensatz zu denen der löslichen Natriumpolymerisate und Emulsionspolymerisate bestimmen kann.

Einen Einblick in die Konstitution des Polybutadiens bekommt man durch Ozonspaltung. Dabei erhält man nur geringe Mengen (etwa 20%) von Bernsteinsäure bzw. Succinaldehyd[6]), die als Hauptprodukt auftreten sollten, wenn dem Polybutadien Formel (1) zukäme. Weiter gewinnt man bei der Ozonspaltung auch keine reine hochpolymere Polyacrylsäure bzw. deren Aldehyd, die aus einem Polybutadien der Formel (2) entstehen sollten[7]). Vielmehr bildet sich ein Gemisch von nieder- und höhermolekularen Spaltprodukten,

[1]) F. Hofmann u. L. Tank, Z. angew. Chem. **25**, 1465 (1912); K. Alder u. H. F. Riekert, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 373 (1938).

[2]) E. Konrad vertritt die Ansicht, daß das Vinylcyclohexen sich der weiteren Polymerisation mit Butadien entzieht; weiter besteht noch die Möglichkeit, daß die Makromoleküle sich gegenseitig verketten und vernetzen; vgl. E. Konrad, Kautschuk **13**, 1 (1937).

[3]) Vgl. I.G.-Farbenindustrie A.-G.: F.P. 687773; F.P. 687808; F.P. 688592; E.P. 334184.

[4]) Vgl. I.G.-Farbenindustrie A.-G.: E.P. 283840; E.P. 294661; E.P. 294963; E.P. 286272; E.P. 300167.

[5]) Vgl. I.G.-Farbenindustrie A.-G.: E.P. 360822; D.R.P. 542646; D.R.P. 542647.

[6]) R. Hill, I.R.Lewis u. I.L.Simonsen, Trans. Faraday Soc. **35**, 1067 (1939).

[7]) R. Pummerer, Kautschuk **10**, 149 (1934).

die aus Anlagerungsprodukten entsprechend Formel (3a) und (3b) entstehen können.

Bei neueren Untersuchungen wurde die Butan-1,2,4-Tricarbonsäure unter den Spaltstücken des Ozonabbaus aufgefunden[1]; damit ist der sichere Beweis für das Auftreten von Verzweigungen in den Polybutadienmolekülen geliefert, da eine solche Säure nur aus einem Polymerisationsprodukt der Formel (3a) entstehen kann. Daß ein Butadienmolekül andere reaktionsfähige Moleküle nicht nur in 1,4-Stellung, sondern auch in 1,2-Stellung addiert, ist durch die Anlagerung von Butyllithium an Butadien bewiesen[2].

Auf einen komplizierteren Bau der Makromoleküle des Polybutadiens wurde früher daraus geschlossen, daß das Hydrierungsprodukt nicht ein normaler hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff ist[3]. Ein solcher sollte sich bei der Hydrierung bilden, wenn dem Polybutadien Formel (1) zukäme. Ein unverzweigter hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisiert gut[4]. Das Hydropolybutadien hat dagegen ein ähnliches Aussehen wie Hydrokautschuk, es ist eine amorphe Masse, die sich in organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht auflöst. Ein hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff kann leicht löslich sein, wenn er Seitenketten trägt[5]; letztere können nur dann im Reduktionsprodukt auftreten, wenn schon das Ausgangsmaterial verzweigte Makromoleküle enthält.

---

[1]) R. Hill, I. R. Lewis u. I. L. Simonsen, Trans. Faraday Soc. 35, 1067 (1939).

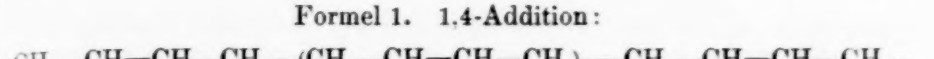
[2]) K. Ziegler u. K. Bär, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 257 (1928); K. Ziegler, F. Dersch u. H. Wollthan, Liebigs Ann. Chem. 511, 13 (1934); K. Ziegler, H. Grimm u. R. Willer, Liebigs Ann. Chem. 542, 90 (1939).

[3]) H. Staudinger, Kautschuk 10, 192 (1934).

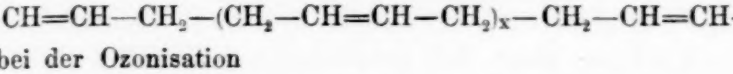
[4]) Vgl. über die Herstellung von hochmolekularen normalen Paraffinkohlenwasserstoffen bei der Reduktion des Kohlenoxyds Fr. Fischer u. H. Tropsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 830 (1926); Fr. Fischer u. H. Pichler, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 327 (1939).

[5]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 (1932).

Formel 1. 1,4-Addition:

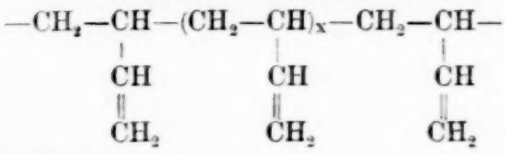


ergibt bei der Ozonisation

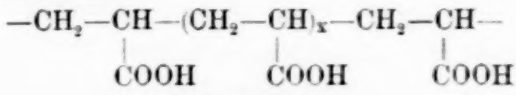


Bernsteinsäuredialdehyd, Bernsteinsäure

Formel 2. 1,2-Addition:

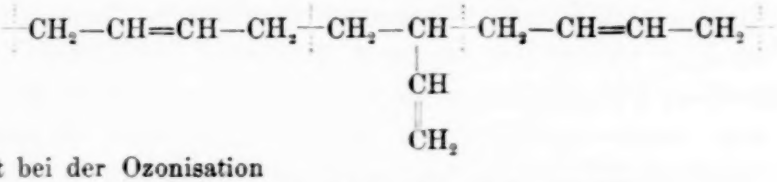


ergibt bei der Ozonisation

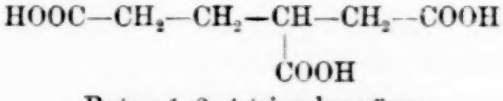


Polyacrylsäure

Formel 3a. 1,2-1,4-Addition:

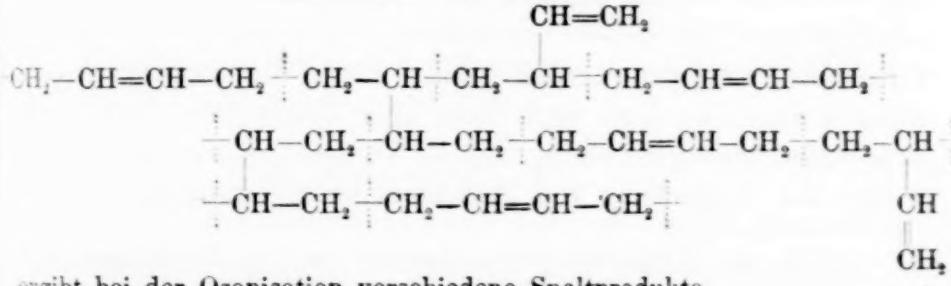


ergibt bei der Ozonisation



Butan-1, 2, 4-tricarbonsäure

Formel 3b. 1,2-1,4-Addition:



ergibt bei der Ozonisation verschiedene Spaltprodukte.

Wir untersuchten einige technische Polybutadiene, bestimmten das Molekulargewicht von verschiedenen Produkten nach der osmotischen Methode und berechneten weiter auf Grund von Viscositätsmessungen die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte. Wir gingen dabei von der Auffassung aus, daß diese Poly-

butadiene infolge der Verzweigungen der Moleküle niedrige K_n- bzw. $K_{äqu}$-Werte aufweisen müssen, und zwar niedrigere als der Kautschuk selbst; denn bei verzweigten Molekülen ist die Zahl der die Hauptkette bildenden Grundmoleküle im Vergleich zu der Gesamtzahl der Grundmoleküle, aus denen das Makromolekül entstanden ist, kleiner als bei unverzweigten Fadenmolekülen, bei denen die gesamten Grundmoleküle die Kette aufbauen.

2. Reinigung der Produkte.

Wir untersuchten ein Natriumpolymerisat B 85 und zwei Emulsionspolymerisate, die uns von der Technik zur Verfügung gestellt worden waren[1]). Von diesen war das eine mit viel Regler, das andere mit wenig Regler hergestellt. Alle drei Bunasorten waren in organischen Lösungsmitteln löslich. Im Gegensatz dazu sind die Mischpolymerisate mit Styrol- und Acrylsäurenitril (Buchstabenbuna) infolge starker Vernetzungen der Fadenmoleküle keine löslichen, unbegrenzt quellbaren, sondern mehr oder weniger unlösliche, begrenzt quellbare Produkte. Auch die löslichen Bunasorten werden beim Stehen an Licht und Luft sehr rasch unlöslich, da ähnlich wie beim Kautschuk durch Sauerstoffatome eine gegenseitige Vernetzung der Fadenmoleküle eintritt. Dadurch geht das lösliche, unbegrenzt quellbare Molekülkolloid in ein begrenzt quellbares, unlösliches über[2]). Diese Umwandlung erfolgt häufig nach einigen Tagen, und zwar sind die durch Umfällen gereinigten Produkte empfindlicher als die technischen Rohprodukte, weil die Antikatalysatoren (Phenyl-β-Naphtylamin), die die Autoxydation verhindern, entfernt worden sind. Auch die Lösungen von Buna werden an Luft und Licht sehr leicht verändert, und zwar beobachteten wir häufig, daß die Viscosität solcher Lösungen infolge der Verkettung von Makromolekülen zunimmt.

---

[1]) Für das Entgegenkommen danken wir den Direktionen der I. G.-Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen und Leverkusen bestens.

[2]) Vgl. O. E. Leupold in H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen; Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer Berlin 1932, S. 442. Die Fadenmoleküle werden durch Brücken miteinander verkettet; ihr Bau ist zu vergleichen mit dem der Mischpolymerisate des Styrols und p-Divinylbenzols. Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); derselbe u. E. Husemann, ebenda, 68, 1618 (1935).

Zur Reinigung wurden die technischen Butadienpolymerisate zuerst mit Aceton 1—2 Tage extrahiert; dann wurden die Kohlenwasserstoffe in Toluol gelöst und diese Lösung von unlöslichen Teilen durch Filtrieren durch ein Baumwollfilter befreit. Um das Filtrieren zu erleichtern, setzt man zweckmäßig die Viscosität der Toluollösung durch Zusatz von wenig Aceton herab. Dabei entquellen die ungelösten Teile etwas und können so leichter abfiltriert werden. Schließlich wurde durch ein Soxhletfilter und weitporige Papierfilter filtriert. Die Lösungen der Butadienpolymerisate wurden durch Zusatz von Methanol ausgefällt und dann wieder in Toluol gelöst; aus diesen Toluollösungen wurden einzelne Fraktionen durch allmählichen Zusatz von Methanol abgeschieden. Dabei wurde regelmäßig die erste Fraktion verworfen, da diese Verunreinigungen enthält. Die einzelnen Fraktionen wurden durch nochmaliges Umfällen gereinigt. Die so gewonnenen Butadienpolymerisate wurden nicht im festen Zustand, sondern in Lösung aufbewahrt, da die festen Produkte zu schnell unlöslich werden. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Eindampfen bestimmt.

Wie bei den Untersuchungen des Kautschuks und der Guttapercha müssen sämtliche geschilderten Operationen unter peinlichstem Sauerstoffausschluß vorgenommen werden; es wurden Gefäße aus braunem Glas benutzt, um Veränderungen der Polymerisate durch Licht zu vermeiden. Bei sämtlichen nachher beschriebenen osmotischen Bestimmungen und Viscositätsmessungen wurden die gleichen Vorsichtsmaßregeln angewandt[1]).

Daß die angewandten Polybutadiene annähernd rein sind, zeigen folgende Analysen (vgl. Tab. 1).

3. Osmotische Messungen

Die osmotischen Messungen wurden wie bei Kautschuk in Osmometerzellen aus V 4 A-Stahl[2]) in Toluol unter Luft- und

[1]) Bei den Butadienpolymerisaten wurde in gleicher Weise wie beim Naturkautschuk gearbeitet; vgl. H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

[2]) Der Direktion der Firma Friedr. Krupp, A.-G. Essen danken wir bestens für ihr Entgegenkommen, uns V 4 A-Stahl zur Konstruktion dieses Osmometers zur Verfügung zu stellen.

Tabelle 1
Analysen der Butadienpolymerisate

Produkt	DP	% C	% H	% Asche von der Analyse abgezogen
Natriumpolymerisat B 85:				
Leichter lösliche Fraktion	1450	88,69	11,28	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion	2400	88,50	11,16	„
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:				
Leichter lösliche Fraktion	1000	88,73	11,34	aschefrei
Mittlere Fraktion	1400	87,20	11,58	„
Schwerer lösliche Fraktion	2100	87,61	11,06	0,28
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:				
Leichter lösliche Fraktion	4300	88,48	11,43	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion	8200	88,86	11,29	„
Ber. für $(C_4H_6)_x$:		C%: 88,81	H%: 11,19	

Lichtausschluß ausgeführt, und zwar wurden nur die Versuche berücksichtigt, bei denen die Viscosität der Lösungen vor und nach der Messung nahezu unverändert blieb[1]).

Tabelle 2
Osmotische Messungen an Butadienpolymerisaten in Toluol

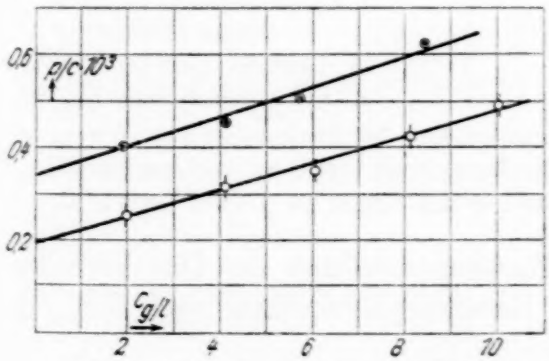
$c_{g/Liter}$	$p.10^3$	$p/c.10^3$	s	DM	DP
Natriumpolymerisat B 85: Leichter lösliche Fraktion					
1,90	0,76	0,40	0,125	81 000	
4,06	1,83	0,45	0,088	85 000	
5,72	2,90	0,51	0,073	83 000	
8,40	5,18	0,62	0,058	78 000	
				81 000	1450
Schwerer lösliche Fraktion					
2,00	0,50	0,25	0,150	140 000	
4,00	1,26	0,31	0,100	129 000	
6,05	2,10	0,35	0,082	141 000	
8,02	3,33	0,42	0,070	134 000	
10,2	4,98	0,49	0,058	123 000	
				133 000	2400
Emulsionsbuna mit viel Regler: Leichter lösliche Fraktion					
2,15	1,15	0,54	0,077	55 000	
5,80	3,78	0,65	0,049	53 000	
7,91	5,30	0,67	0,042	55 000	
				54 000	1000

[1]) Die spezifische Viscosität der Lösungen sank nicht in einigen Fällen, sondern stieg um 1—2% an.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$c_{g/Liter}$	$p.10^3$	$p/c.10^3$	s	DM	DP
			Mittlere Fraktion		
2,14	0,82	0,38	0,092	80 000	
3,99	1,58	0,40	0,070	87 000	
5,99	2,97	0,50	0,054	74 000	
7,93	4,36	0,55	0,046	70 000	
				78 000	1400
			Schwerer lösliche Fraktion		
1,85	0,49	0.27	0,106	115 000	
3,70	1,08	0.29	0,082	121 000	
4,60	1,53	0,33	0,074	112 000	
				116 000	2100
			Emulsionsbuna mit wenig Regler: Leichter lösliche Fraktion		
2,07	0,34	0,16	0,169	230 000	
3,95	0,80	0.20	0.120	230 000	
6,24	1,64	0,26	0,092	217 000	
8,30	2,47	0,30	0,077	230 000	
				227 000	4300
			Schwerer lösliche Fraktion		
1,90	0,17	0,09	0,230	490 000	
3,10	0,35	0,11	0,175	450 000	
4,00	0,53	0,13	0,145	440 000	
6,05	1,10	0,18	0,110	400 000	
8,30	1,90	0,23	0,090	430 000	
				440 000	8200

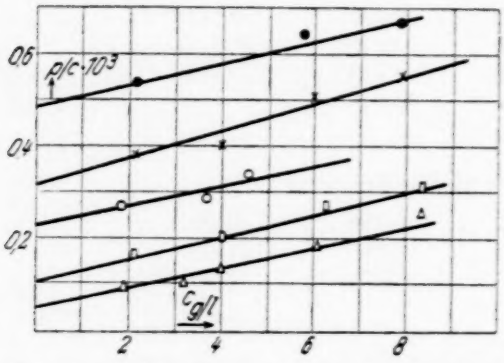
Es wurden aus den p/c-Werten bei verschiedenen Konzentrationen die $\lim_{c\to 0} p/c$-Werte durch graphische Extrapolation ermittelt.



Natriumpolymerisat B 85
⊙ Leichter lösl. Fraktion
○ Schwerer lösl. Fraktion

Abb. 1. $(p/c)c$-Kurven vom Butadienpolymerisat B 85 in Toluol bei 27° C

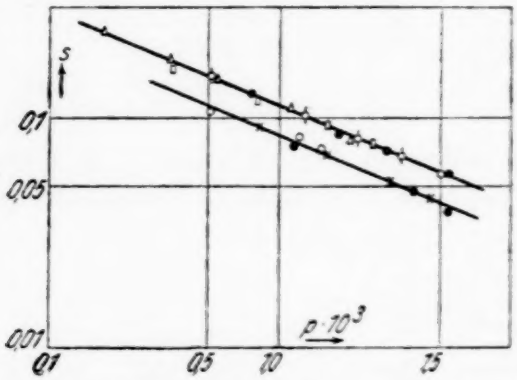
Die aus den $\lim_{c \to 0} p/c$-Werten erhaltenen Molekulargewichte wurden zur Berechnung der s-Werte nach der Formel von G. V. Schulz benutzt[1]). Die s-Werte der verschiedenen Polymerisate fallen nicht auf eine Gerade, ein Zeichen dafür, daß



Emulsionspolymerisat mit viel Regler:
• Leichter lösliche Fraktion
× Mittlere Fraktion
○ Schwerer lösliche Fraktion
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:
□ Leichter lösliche Fraktion
△ Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 2. (p/c) c-Kurven von Emulsionspolymerisaten mit wenig und viel Regler in Toluol bei 27° C

dieselben nicht polymerhomolog sind; die s-Werte der Emulsionspolymerisate mit viel Regler liegen auf einer Geraden, die verschieden ist von der der Emulsionspolymerisate mit wenig Regler und der der Natriumpolymerisate. Die s-Werte der beiden letzteren fallen auf eine Gerade.



Natriumpolymerisat B 85:
⊙ Leichter lösliche Fraktion
○ Schwerer lösliche Fraktion
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:
• Leichter lösliche Fraktion
× Mittlere Fraktion
○ Schwerer lösliche Fraktion
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:
□ Leichter lösliche Fraktion
△ Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 3. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) beim Natriumpolymerisat B 85 und bei Emulsionspolymerisaten mit viel und wenig Regler in Toluol bei 27° C

Tab. 3 bringt eine Zusammenstellung der Durchschnittspolymerisationsgrade der Butadienpolymerisate nach den lim- und s-Werten.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

Tabelle 3

Vergleich der Durchschnittspolymerisationsgrade von Butadienpolymerisaten nach der limes-Methode und nach s-Werten

Produkt	$\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus $\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus s-Werten
Natriumpolymerisat B 85:			
Leichter lösliche Fraktion	0,34	1300	1450
Schwerer lösliche Fraktion	0,19	2300	2400
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,49	900	1000
Mittlere Fraktion	0,32	1350	1400
Schwerer lösliche Fraktion	0,23	1900	2100
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,11	4000	4300
Schwerer lösliche Fraktion	0,05	8800	8200

4. Ermittlung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Butadienpolymerisaten

Die spezifische Viscosität der verschiedenen Butadienpolymerisate wurde in Toluol bei 20° C im Gebiet der Sollösungen unter Luft- und Lichtausschluß bestimmt; und zwar wurden für die Bestimmung jedes η_{sp}/c-Wertes bzw. jeder Viscositätszahl mindestens 2 Einwaagen gemacht (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Lösungen von Butadienpolymerisaten in Toluol bei 20° C

Produkt	$c_{g/Liter}$	η_r	η_{sp}/c
Natriumpolymerisat B 85:			
Leichter lösliche Fraktion	0,452	1,066	0,146
	0,512	0,073	0,142
Schwerer lösliche Fraktion	0,528	1,174	0,330
	0,536	0,176	0,329
Emulsionspolymeris. mit viel Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,988	1,160	0,162
	0,783	1,124	0,159
Mittlere Fraktion	0,720	1,158	0,220
	0,700	1,155	0,221
Schwerer lösliche Fraktion	0,450	1,131	0,291
	0,520	1,147	0,283
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,642	1,233	0,363
	0,660	1,235	0,357
Schwerer lösliche Fraktion	0,414	1,232	0,561
	0,418	1,237	0,567

Die Temperaturabhängigkeit, also das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte von 60° C zu dem bei 20° C ist etwa 0,95, hat also dieselbe Größe wie bei Kautschuk- und Guttaperchalösungen[1]) (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5

Vergleich der η_{sp}/c-Werte von Lösungen der Butadienpolymerisate bei 20° C und bei 60° C

Produkt	η_{sp}/c 20° C	η_{sp}/c 60° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60° C}}{\eta_{sp}/c \text{ 20° C}}$
Natriumpolymerisat B 85:			
Leichter lösliche Fraktion	0,146	0,139	0,95
	0,142	0,133	0,94
Schwerer lösliche Fraktion	0,330	0,318	0,96
	0,329	0,310	0,94
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,162	0,158	0,98
	0,159	0,149	0,94
Mittlere Fraktion	0,220	0,204	0,93
	0,221	0,209	0,95
Schwerer lösliche Fraktion	0,291	0,269	0,93
	0,283	0,266	0,94
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:			
Leichter lösliche Fraktion	0,363	0,346	0,95
	0,357	0,340	0,95
Schwerer lösliche Fraktion	0,561	0,524	0,93
	0,582	0,530	0,91

Aus den Viscositätszahlen und den nach der osmotischen Methode ermittelten Molekulargewichten wurden wieder die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte berechnet (vgl. Spalte 5 und 6 der Tab. 6). Sie haben wie bei Kautschuk und Guttapercha ungefähr $^1/_3$ bis $^1/_5$ des Betrages der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte, die aus Viscositätsmessungen von niedermolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen erhalten wurden[2]).

5. Über den Bau der Makromoleküle der Butadienpolymerisate und des Kautschuks

Berechnet man aus den Viscositätszahlen der Butadienpolymerisate ihre Durchschnittspolymerisationsgrade mittels der bei

[1]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

[2]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).

niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen gefundenen Konstanten[1]) $3{,}8.10^{-4}$, so sind die erhaltenen Werte nur $^1/_3$ bis $^1/_5$ der wirklichen aus osmotischen Messungen erhaltenen Durchschnittspolymerisationsgrade (vgl. Tab. 6). Also auch hier ergeben wie beim Kautschuk[2]) und den synthetischen Hochpolymeren[3]) die Viscositätsmessungen viel zu niedere Werte für das Durchschnittsmolekulargewicht.

Bei Butadienpolymerisaten ist das Versagen der Viscositätsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes ohne weiteres verständlich, da bei diesen Produkten keine einfachen Fadenmoleküle, sondern verzweigte, langgestreckte Makromoleküle vorliegen. Bei der Annahme, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, dessen Gültigkeit bei Polyestern bis zu einer Kettengliederzahl von 1600 nachgewiesen ist[4]), auch bei eukolloiden Vertretern mit einer Kettengliederzahl von 10000 noch gilt, erhält man aus Viscositätsmessungen die Kettenlänge, also die Zahl der Butadienreste, die die Länge dieser Makromoleküle bestimmen.

Das auffallende Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen besteht darin, daß die K_m-Werte der Butadienpolymerisate ungefähr die gleiche Größe wie die des Kautschuks haben. Wir nahmen anfangs an, daß diese weit niedriger sein müßten, da nach chemischen Untersuchungen die Butadienpolymerisate aus stark verzweigten Makromolekülen aufgebaut sind.

Beim Kautschuk sind durch chemische Untersuchungen solche Verzweigungen noch nicht sicher nachgewiesen[5]). Viel-

[1]) Vgl. Anm. 2 S. 168.

[2]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

[3]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

[4]) Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 123 (1940); Versuche von O. Nuss, erscheinen demnächst im J. prakt. Chem.; E. O. Kraemer u. E. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932).

[5]) R. Pummerer, G. Matthäus, L. Socias-Viñals, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 170 (1936) fanden beim Aufarbeiten der Ozonide geringe Mengen Glyoxal und Acetaldehyd. Das Auftreten dieser Spaltstücke ist ein Hinweis, daß die Isoprenreste nicht alle in 1,4-Stellung angelagert sind.

Tabelle 6

Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Konstanten für Toluol und des Verzweigungsgrades von Butadienpolymerisaten

1	2	3	4	5	6	7	8
Produkt	DP osmotisch	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$	scheinbarer DP viskosim. $K_m = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ für Benzol	DP osmotisch / DP viskosim.
Natriumpolimerisat B 85:							
Leichter lösliche Fraktion	1450	5800	0,144	1,0	0,25	400	3,5
Schwerer lösliche Fraktion	2400	9600	0,330	1,4	0,34	850	2,8
Emulsionspolymerisat mit viel Regler:							
Leichter lösliche Fraktion	1000	4000	0,161	1,6	0,40	400	2,5
Mittlere Fraktion	1400	5600	0,220	1,6	0,39	600	2,3
Schwerer lösliche Fraktion	2100	8400	0,287	1,4	0,34	750	2,8
Emulsionspolymerisat mit wenig Regler:							
Leichter lösliche Fraktion	4300	17200	0,360	0,8	0,21	950	4,5
Schwerer lösliche Fraktion	8200	32800	0,571	0,7	0,17	1500	5,5
Guttapercha	1550	6200	0,210	1,4	0,34	550	2,8
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	1600	6400	0,126	0,8	0,20	350	4,6
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	5100	20400	0,900	1,7	0,44	2400	2,1
Chlorkautschuk[1]	2600	10400	0,077	0,30	0,074	142[2]	18

[1]) Dissertation Hj. Staudinger, Freiburg i. Br. 1940.

[2]) K_m von Squalenhexahydrochlorid = $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ in Toluol, vgl. Anmerkung 1.

mehr führt der Ozonabbau zu dem Ergebnis, daß mindestens 90% der Isoprenreste im Makromolekül des natürlichen Kautschuks in 1,4-Stellung angeordnet sind[1]). Da die K_m-Werte der Butadienpolymerisate annähernd gleichgroß sind wie die des Kautschuks und der Guttapercha, so ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der Verzweigungsgrad der Fadenmoleküle in den synthetischen und natürlichen Kohlenwasserstoffen ungefähr der gleiche ist[2]). Dies ist ein indirekter Beweis dafür, daß auch die Makromoleküle des Kautschuks und der Guttapercha nicht etwa Fadenmoleküle sind, sondern daß sie Verzweigungen aufweisen müssen.

Allerdings muß die Art der Verzweigungen in den synthetischen Polymerisaten und in den natürlichen Polyprenen verschiedenartig sein. Die Butadienpolymerisate enthalten zahlreiche Verzweigungsstellen mit relativ kurzen Seitenästen und relativ kurzen Kettenstücken, in denen die Butadienreste in 1,4-Stellung nach Formel (1) zusammengelagert sind; denn die Ausbeute an Bernsteinsäure bzw. den zugehörigen Aldehyden beträgt nur etwa 20%[3]). Kautschuk und Guttapercha dagegen

[1]) R. Pummerer, G. Ebermayer, K. Gerlach, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 804 (1931).

[2]) An Modellversuchen mit niedermolekularen, bekannten Substanzen wurde bewiesen, daß Verbindungen mit gleicher Kettengliederzahl, jedoch verschiedenen Seitenketten die gleiche Viscosität aufweisen. So haben z. B. Dicetylmalonsäuredimethylester und Dicetylessigsäuremethylester die gleiche Viscosität*).

Viscositätsmessungen von niedermolekularen Substanzen in Benzol bei 20° C

Produkt	Kettengliederzahl n	η_{sp}/c gef.	η_{sp}/c ber. $K_{äqu} = 0{,}95 \cdot 10^{-4}$
Dicetylmalonsäuredimethylester*)	33	0,0034	0,0031
Dicetylessigsäuremethylester*)	33	0,0033	0,0031

*) H. Staudinger u. W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 373 (1933).

[3]) R. Hill, J. R. Lewis u. I. L. Simonsen, Trans. Faraday Soc. **35**, 1067 (1939).

enthalten auf Grund der Befunde beim Ozonabbau längere Kettenstücke mit regelmäßig in 1,4-Stellung zusammengelagerten Isoprenresten, da ja 90% der entsprechenden Spaltstücke erhalten werden. Die Verzweigungen werden deshalb in den Makromolekülen der natürlichen Polyprene nur selten auftreten, dafür müssen die Seitenketten viel länger sein als in den synthetischen Polymeren. Diese Annahme ist notwendig, da das Verhältnis der gesamten Grundmoleküle, die die Makromoleküle aufbauen, zu den die Hauptkette bildenden beim Kautschuk und bei der Guttapercha und den Butadienpolymerisaten annähernd gleich ist.

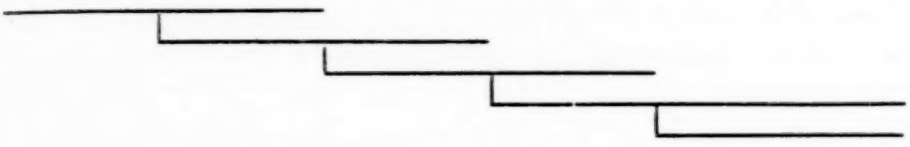
Wie in einer weiteren Arbeit nachgewiesen wird, ist die native Guttapercha ein einheitlicher Stoff, und möglicherweise ist dies auch beim nativen Kautschuk der Fall. Bei solchen einheitlichen Stoffen besitzen die Makromoleküle nicht nur gleiche Größe, sondern voraussichtlich auch gleiche Bauart, sodaß der Aufbau dieser Stoffe durch eine ganz bestimmte Konstitutionsformel wiedergegeben werden kann; dies ist bei den synthetischen Butadienpolymerisaten nicht möglich, da wahrscheinlich keines ihrer sehr unregelmäßig gebauten Makromoleküle den gleichen Bau besitzt wie ein anderes.

Wenn nachstehend zur Veranschaulichung dieser Schlußfolgerung mit Vorbehalt Formeln vorgeschlagen werden, so haben diese für die natürlichen Polyprene eine andere Bedeutung als für die synthetischen Butadienpolymerisate. Bei den letzteren gibt die Formel nur eine der vielen Baumöglichkeiten der verschiedenartig gebauten Makromoleküle dieses synthetischen Produktes wieder und es wird nie möglich sein, ein solches Produkt durch eine einzige Formel zu charakterisieren. Bei den natürlichen Polyprenen ist dagegen die schematische Formel nur die unvollkommene Wiedergabe einer Konstitutionsformel, die bei weiterer Erforschung dieser Produkte immer mehr bekannt wird; dabei steht die vollständig Konstitutionsaufklärung dieser einheitlichen Polyprene bei der Größe der Makromoleküle noch in weiter Ferne.

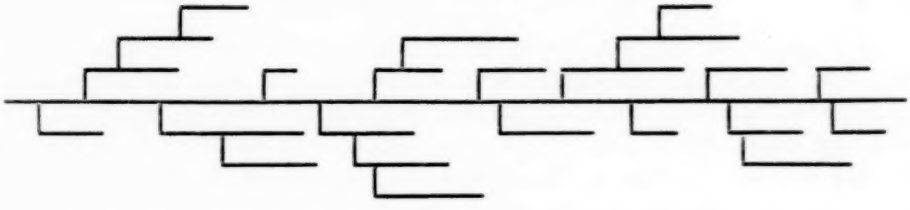
Daß Kautschuk und Guttapercha verzweigte Moleküle enthalten, daß sie also mehr der Stärke als der Cellulose ähneln, ist wohl möglich, da die natürlichen Polyprene keine Gerüst-

substanzen sind. Wenn tatsächlich durch weitere Versuche definitiv bewiesen werden sollte, daß der Kautschuk geradeso wie die Polybutadiene verzweigte Makromoleküle hat, und daß sich diese Kohlenwasserstoffe nur durch die Art der Verzweigung unterscheiden, dann dürfte es voraussichtlich sehr schwer sein, Polybutadiene herzustellen, die einen ähnlichen Verzweigungsgrad wie der Kautschuk aufweisen[1]). Das allgemeine Aufbauprinzip des Kautschuks und des Polybutadiens ist natürlich das gleiche. Beide bestehen aus langgestreckten Makromolekülen, gehören damit zu den Linearkolloiden und zeigen ähnliche kolloide Eigenschaften wie letztere.

Schematische Darstellungen eines Makromoleküls von Guttapercha[2])



Schematische Darstellung eines Makromoleküls eines Butadienpolymerisates



Das aus der gleichen Größe der K_m-Werte der natürlichen Polyprene und der Butadienpolymerisate abgeleitete Ergebnis von der gleichen Kettenlänge bei gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Kohlenwasserstoffe wird auch noch durch andere Untersuchungen bestätigt. So hat Philipoff[3]) nachgewiesen, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die die Lösungen der natürlichen Kautschuke zeigen, ungefähr von der gleichen Größenordnung

[1]) Möglicherweise hängen die Unterschiede des Kautschuks und der Polybutadiene im physikalischen Verhalten z. B. in der Elastizität, mit der Verschiedenheit der Verzweigungen zusammen.

[2]) Es sind natürlich auch andere Formeln möglich.

[3]) W. Philipoff, Kautschuk 13, 149 (1937).

sind wie die der Lösungen von Butadienpolymerisaten. Da die Abweichungen, die die Lösungen makromolokularer Stoffe vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz aufweisen, nur bei linearmakromolekularen Verbindungen vorkommen, und da sie weiter in einer polymerhomologen Reihe mit steigender Kettenlänge zunehmen[1], so ergibt sich auch aus den Beobachtungen von Philipoff der Schluß, daß die Kettenlängen der Makromoleküle der natürlichen Polyprene ungefähr die gleichen wie die der synthetischen Bunasorten[2]) sind. Weiter ist nach Untersuchungen von Philipoff der Anstieg der η_{sp}/c-Werte mit steigender Konzentration im Gelgebiet bei Butadienpolymerisaten der gleiche wie bei natürlichen Kautschuken. In einer polymerhomologen Reihe von linearmakromolekularen Stoffen nehmen nun, wie in zahlreichen Beispielen nachgewiesen[3]), die η_{sp}/c-Werte in Gellösungen mit wachsender Konzentration und steigendem Polymerisationsgrad

[1]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2921 (1929); ferner H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer Berlin, 1932, S. 92; H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1993 (1937).

[2]) Aus den Viscositätsmessungen von Buna 115 in Tetrachloräthan, die von Philipoff ausgeführt sind, haben wir den Durchschnittspolymerisationsgrad seines Produktes berechnet; derselbe ist unter Benutzung eines K_m-Wertes von $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ 1850, hat annähernd die gleiche Größe wie die von den in dieser Arbeit untersuchten Produkten.

Viscositätsmessungen in Tetrachloräthan bei 19,8° C von W. Philipoff

$c_{g/Liter}$	η_r	η_{sp}/c	DP
0,025	1,062	0,250	
0,050	1,150	0,300	
0,100	1,240	0,250	
	Mittel:	0,260	1850

Vgl. W. Philipoff, Kautschuk 13, 149 (1937); dabei ist zu berücksichtigen, daß in Tetrachloräthan Buna stark abgebaut wird; denn Tetrachloräthan spaltet leicht Salzsäure ab, und in saurer Lösung werden Polyprene außerordentlich schnell autoxydiert. Vgl. H. Staudinger u. H. P. Mojem, Kautschuk 13, 39 (1937).

[3]) H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer Berlin 1932, S. 92; H. Staudinger und H. P. Mojem, Kautschuk 13, 17 (1937).

sehr stark zu, was auf die gegenseitige Behinderung der Fadenmoleküle mit wachsender Kettenlänge zurückzuführen ist. Da der Anstieg der η_{sp}/c-Werte bei natürlichem Kautschuk und bei Butadienpolymerisation annähernd der gleiche ist, so spricht auch diese Feststellung für eine annähernd gleiche Kettenlänge dieser Produkte. Endlich zeigen auch die Lösungen von synthetischen Butadienpolymerisaten ungefähr die gleiche Temperaturabhängigkeit der Viscosität wie die der natürlichen Polyprene[1]. Anfangs schien es uns auffallend, daß das Viscositätsverhalten der synthetischen Butadienpolymerisate so weitgehend dem der Lösungen des natürlichen Kautschuks und der Guttapercha gleicht, weil wir von der Annahme ausgingen, daß die Butadienpolymerisate stark verzweigte Makromoleküle enthalten, während wir die Makromoleküle des Kautschuks und der Guttapercha für unverzweigt ansahen. Nachdem durch diese Untersuchungen nachgewiesen ist, daß die K_m-Werte der synthetischen und natürlichen Kohlenwasserstoffe ungefähr die gleichen sind, ist das analoge Viscositätsverhalten verständlich; und der Vergleich des Viscositätsverhaltens führt wieder zu dem Schluß, daß auch die Fadenmoleküle des Kautschuks und der Guttapercha Verzweigungen aufweisen müssen wie die der Butadienpolymerisate, obwohl diese bei den natürlichen Kohlenwasserstoffen bis jetzt auf chemischem Wege nicht nachgewiesen worden sind.

Die einzelnen Butadienpolymerisate zeigen nicht vollkommen die gleichen K_m-Werte. Vielmehr haben die Emulsionspolymerisate, die mit wenig Regler hergestellt sind, annähernd den halben K_m-Wert wie die mit viel Regler gewonnenen. Es ist daraus zu schließen, daß die mit wenig Regler gewonnenen Produkte stärkere Verzweigungen aufweisen als die mit viel Regler hergestellten; es ist wahrscheinlich, daß die physikalischen Eigenschaften dieser beiden Polymerisate, z. B. die Elastizität, infolge des verschiedenen Baues der Makromoleküle verschiedenartige sind. Um den Zusammenhang zwischen Molekülverzweigungen und physikalischen Eigen-

---

[1]) Vgl. H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940), Tabelle 16 und 22 mit Tabelle 5 der vorliegenden Arbeit.

schaften genauer zu erforschen, müssen Produkte vom gleichen osmotischen Durchschnittspolymerisationsgrad, aber verschiedenem Verzweigungsgrad, also mit unterschiedlichen K_m-Werten, erforscht werden. Dazu sollen die unter verschiedensten Bedingungen hergestellten Butadienpolymerisate näher untersucht werden.

Unterstützt wurde diese Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der wir hier unseren wärmsten Dank aussprechen. Ebenso danken wir auch der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie für die Mittel, die sie zur Verfügung stellte.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Chemische Umsetzungen mit Crotonaldehyd

Von **L. Rappen** [1])

(Eingegangen am 6. November 1940)

Theoretischer Teil

Crotonaldehyd, $CH_3.CH{:}CH.CH{:}O$ ist ein Stoff, der heute aus Acetaldehyd und damit aus Acetylen leicht und billig herzustellen ist, für den sich aber noch keine ausreichende Verwendung gefunden hat. Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, neuartige Reaktionsweisen des Crotonaldehyds aufzufinden, die dann evtl. Anregungen für technische Prozesse geben könnten.

Über Crotonaldehyd ist schon viel gearbeitet worden. Seine Umwandlungen kann man in 8 Gruppen einteilen:

I. Oxydation: Die Oxydation kann an der Aldehydgruppe, der Doppelbindung oder der Methylgruppe angreifen. Crotonsäure, $CH_3.CH{:}CH.COOH$, erhält man vor allem bei der durch Fe und Mn katalysierten Autoxydation [2]), doch erreichen die Ausbeuten selten 50% d. Th., da die zunächst entstehende Persäure auch die Doppelbindung angreift. Eine gleichzeitige Oxydation von Aldehydgruppe und Doppelbindung erfolgt ebenfalls mit Hypobromit [3]), wobei das Epoxyd der Crotonsäure entsteht. Mit $KClO_3/OsO_4$ wird nur die Doppelbindung angegriffen. Eine gleichzeitige Oxydation von Aldehyd- und Methylgruppe tritt bei der Luftoxydation mit V- oder Ti-Oxyden

[1]) D 90, 1940.

[2]) Kékulé, Liebigs Ann. Chem. **162**, 77 (1872); Lonza, A. G., E.P. 165728, C. **1922**, II, 1172; Young, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2498 (1932); A. G. für Stickstoffdünger, F.P. 781326, C. **1935**, II, 2446.

[3]) Kaufmann, D.R.P. 528506, C. **1931**, II, 1923.

als Katalysatoren ein. Sie führt zu Maleinsäureanhydrid, $OC.CH:CH.CO$ (O) [1].

II. Reduktion: Hierbei können je nach Art des verwendeten Reduktionsmittels und der Versuchsbedingungen 4 Reduktionsprodukte entstehen: Crotylalkohol, $CH_3.CH:CH.CH_2OH$ (vor allem mit Al-isopropylat [2]), Butyraldehyd, $CH_3.CH_2.CH_2.CH:O$ (Hydrierung bei Gegenwart von Cu oder Cu-chromit [3]), Butylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$ (Hydrierung bei Gegenwart von Ni [4]) und Dipropenylglykol, $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.CH_3$ (Cu/Zn Paar) [5]. Häufig bilden sich Gemische der möglichen Reaktionsprodukte.

III. Anlagerung an die C=C-Doppelbindung: Diese ist durch die in Konjugation stehende Aldehydgruppe besonders aktiviert und lagert nicht nur Halogen, Halogenwasserstoff, Wasser und Alkohole an, sondern auch Stoffe mit reaktionsfähiger CH-Gruppe wie Malonester und Desoxybenzoin [6]. Besonders zahlreich sind Additionen von Dienen unter Bildung von Cyclohexanderivaten ausgeführt worden [7].

IV. Kondensationen der Aldehydgruppe: Diese unterscheiden sich nicht wesentlich von denen anderer Aldehyde. So entstehen Derivate mit Hydroxylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Ammoniak, Bisulfit und Blausäure, ferner bilden sich mit Alkoholen Acetale, mit magnesiumorganischen Verbindungen sekundäre Alkohole, mit Aceton, Malonester und Cyanessigester normale Kondensationsprodukte. In einigen Fällen tritt außer Kondensation noch Addition des Reagenzes an die Doppelbindung ein [8].

---

[1]) I. G. Farbenindustrie A.-G., EP. 369963, C. 1932, II, 614; Faith u. Schaible, J. Amer. chem. Soc. **60**, 52 (1938).

[2]) Meerwein u. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **444**, 221 (1925); Young, Hartung u. Crossley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 (1936).

[3]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, DRP. 416906, C. **1925**, II, 2091.

[4]) Carbid a. Carbon Chemical Corp., AP. 1966157, C. **1934**, II, 3841.

[5]) Kuhn u. Rebel, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1565 (1927); Wiemann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**, 886 (1932).

[6]) Farmer u. Mekta, J. chem. Soc. (London) **1931**, 2561; Meerwein, J. prakt. Chem. [2] **97**, 225 (1918).

[7]) z. B. Diels u. Alder, Liebigs Ann. Chem. **470**, 62 (1929); Alder u. Stein, ebenda **514**, 197 (1934); Arbusow, Sinowjewa und Fink, C. **1938**, I, 1773.

[8]) z. B. Haubner, Mh. Chem. **12**, 541 (1891).

V. Kondensation der Methylgruppe mit Carboxylverbindungen: Die Methylgruppe des Crotonaldehyds kann sich mit der Aldehydgruppe eines anderen Aldehyds in ähnlicher Weise kondensieren wie die Methylgruppe des Acetaldehyds, die durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert ist. Diese Aktivierung pflanzt sich bei Crotonaldehyd durch die C=C-Bindung hinweg auf die in γ-Stellung befindliche Methylgruppe fort[1]). So bildet Benzaldehyd: Ph.CH:CH.CH:CH.CH:O[2]) und Zimtaldehyd: Ph.$(CH:CH)_3$.CH:O[3]); aber der Crotonaldehyd kann sich auch mit sich selbst kondensieren; dabei entstehen Octatrienal, CH_3.$(CH:CH)_3$.CH:O, Dodekapentaenal, CH_3.$(CH:CH)_5$.CH:O usw.[4]). Kuhn[5]) konnte durch derartige Kondensationen die Stearinsäure synthetisieren, und nach Reichel[6]) können Hefepilze auf diesem Wege Fettsäuren und Fette bilden.

VI. Bildung von heterocyclischen Verbindungen: Auch diese Reaktion beruht auf der Kondensationsreaktion. So kann man nach der bekannten Doebner-Millerschen Synthese mit aromatischen Aminen Chinolinderivate, mit NH_3-Pyridinderivate erhalten[7]). Auch Pyrazolin-Verbindungen[8]) und Phenylpyrrol[9]) sind gewonnen worden.

VII. Verschiedene Umsetzungen treten ein bei der Behandlung mit Acetylchlorid[10]), Anthron[11]), Thiodiglykol[12]), Aminoacridin[13]), α-Naphthochinon[14]) und sekundären Aminen[15]).

---

[1]) Wittig, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 471 (1936).
[2]) Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta **12**, 493 (1929).
[3]) Kuhn und Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 (1937).
[4]) F. G. Fischer u. Marschall, ebenda **64**, 2825 (1931).
[5]) Kuhn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **248**, IV (1937).
[6]) Reichel, Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmet. **1938**, Nr. 7, 7—8.
[7]) Tschitschibabin u. Oparina, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1877 (1927).
[8]) v. Rothenburg, J. prakt. Chem. [2] **52**, 45 (1895).
[9]) Huntenburg, DRP. 661902, C. **1938**, II, 2843.
[10]) Wegscheider u. Späth, Mh. Chem. **31**, 1022 (1910).
[11]) I. G. Farbenindustrie A.-G., F.P. 607181, C. **1928**, I, 2209; Nakanishi, C. **1931**, II, 3477.
[12]) Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, DRP. 365170/171; C. **1923**, II, 477.
[13]) Green, E.P. 272875, C. **1929**, I, 1615.
[14]) Rauditz u. Pulnj, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2212 (1931).
[15]) Mannich, Handke u. Roth, ebenda **69**, 2112 (1936).

VIII. In unübersichtlicher Weise verlaufen Reaktionen, die zu hochmolekularen, aber deswegen z. T. praktisch brauchbaren Stoffen führen. So geben Phenole: Harze[1]), Alkali: Leinölersatz[2]), aromatische Amine: Lacke[3]), Sulfosäuren: Gerbstoffe[4]), auch kann man Kunstleder[5]) gewinnen. Ferner sei auf die Verwendung des Crotonaldehyds als Kautschuk-Stabilisator[6]), Vulkanisationsbeschleuniger[7]) und zur Schädlingsbekämpfung[8]) hingewiesen.

Unter den geschilderten Reaktionen ist nur eine Klasse, die von der gesteigerten Reaktionsfähigkeit der CH_3-Gruppe Gebrauch macht, nämlich die Klasse der Kondensationen. Daß aber auch bei Oxydationen diese Gruppe angegriffen werden kann, zeigt das oben erwähnte Entstehen von Maleinsäureanhydrid. Unter milderen Bedingungen sollte es möglich sein, die Aldehydgruppe und die Doppelbindung vor Oxydation zu schützen und nur die CH_3-Gruppe zu oxydieren. Man sollte dann zu einem Oxy-crotonaldehyd, $HO.CH_2.CH{:}CH.CH{:}O$, oder zum Fumardialdehyd[9]), $O{:}CH.CH{:}CH.CH{:}O$ kommen. Allerdings müßte dazu ein spezifisch reagierendes Oxydationsmittel Verwendung finden, das die beiden anderen Gruppen unberührt läßt. Hierzu schien insbesondere Selendioxyd geeignet.

Selendioxyd wirkt bekanntlich[10]) als Oxydationsmittel so, daß es CH_3- oder CH_2-Gruppen, die durch eine benachbarte

---

[1]) Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, DRP. 364041, C. 1923, II, 921; Poulverel, F.P. 662227, C. 1930, II, 998.

[2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., DRP. 372885, C. 1920, II, 450.

[3]) Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, DRP. 372855, C. 1923, IV, 600; I. G. Farbenindustrie A.-G., E.P. 270433, C. 1927, II, 984.

[4]) Croad, Knowles u. Arthur, E.P. 182823, C. 1923, IV, 930.

[5]) Konsort. für elektrochem. Industrie, DRP. 434318, C. 1926, II, 2858.

[6]) Goodyear Tire a. Rubber Co., E.P. 287445, C. 1928, I, 3004; Dunlop Rupper Co., E.P. 311930, C. 1929, II, 2114.

[7]) z. B. Rubber Service Laboratories, A.P. 1670312, C. 1928, II, 401; Clayton Anilin Co. u. Fritsche, E.P. 326525, C. 1930, II, 1001.

[8]) Gropengiesser, F.P. 796103, C. 1936, II, 1421.

[9]) Crotonaldehyd gehört zur trans-Reihe.

[10]) Übersicht: Stein, Z. angew. Chem. 1940 (im Druck).

CO- oder C = C-Gruppe aktiviert sind, in Aldehyde bzw. Ketone umwandelt. In Essigsäureanhydrid bzw. Alkoholen als Lösungsmittel werden oft die Zwischenprodukte dieser Reaktion, die primären oder sekundären Alkohole, in Form ihrer Ester oder Äther festgehalten. Im Falle des Crotonaldehyds war daher mit einer ähnlichen Oxydation der Methylgruppe zu rechnen.

Die Oxydation des Crotonaldehyds mit SeO_2 wurde schon von Riley u. Friend[1]) versucht. Sie stellten aber fest, daß bis zu dessen Siedepunkt, d. h. bis 102°, keine Einwirkung stattfand. Wie nun gefunden wurde, verläuft jedoch eine glatte Reaktion, wenn man als Lösungsmittel Wasser, Alkohole, Eisessig oder Eisessig–Essigsäureanhydrid-Gemische verwendet. Bei den Umsetzungen in Alkoholen und in Eisessig–Essigsäureanhydrid entstehen gelbe destillierbare Flüssigkeiten. Die Analysen ergaben, daß die Lösungsmittel sich an der Reaktion beteiligt hatten. So entstand in Äthylalkohollösung nach folgender Gleichung:

$$C_4H_6O + SeO_2 + C_2H_5OH = C_6H_{10}O_3 + Se + H_2O$$

ein gelbes Öl vom Sdp. 59° (11 mm), [145° (760 mm)]; gleichzeitig wurde ein Atom Se abgeschieden. Zum Konstitutionsbeweis dienten folgende Tatsachen:

1. Die Substanz zeigt stark reduzierende Eigenschaften und färbt fuchsinschweflige Säure, enthält also eine Aldehydgruppe,

2. sie löst sich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; die Lösungen in Wasser und Alkoholen sind farblos, die in anderen Lösungsmitteln gelb.

3. Mit Hydroxylamin, Semicarbazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen krystallisierte Derivate; dabei reagiert ein Mol des gelben Körpers mit 2 Molen der Carbonylreagentien. Es handelt sich also um eine Dicarbonylverbindung.

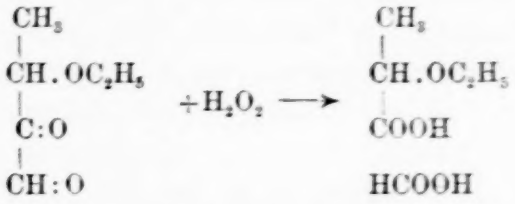
4. Die beiden Carbonylgruppen müssen benachbart sein denn mit Peressigsäure tritt eine oxydative Aufspaltung der C-Kette ein. Dabei bildet sich Ameisensäure und α-Äthoxypropionsäure (O-Äthylmilchsäure), die in Form ihres Anilids identifiziert wurde. Daraus folgt die Konstitution des gelben Öles als die eines Äthoxybutanonals (α-Keto-β-äthoxy-butyraldehyd):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ CH.O.C_2H_5 \\ \vert \\ C{:}O \\ \vert \\ CH{:}O \end{array}$$

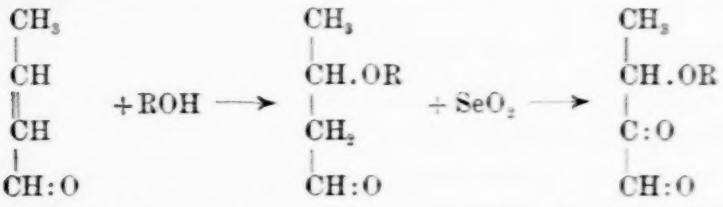
[1]) Riley u. Friend, J. chem. Soc. (London) 1932, 1875.

Entsprechend sind die analogen Äther mit Methanol und Isopropylalkohol sowie der Essigsäureester zu formulieren.

Die Aufspaltung mit Peressigsäure verläuft nach der Gleichung:



Die Bildung der gelben Körper muß man sich so vorstellen, daß sich unter der katalytischen Einwirkung der selenigen Säure Alkohol bzw. Essigsäure an die C=C-Doppelbindung des Crotonaldehyds anlagert. Dadurch entsteht eine CH_2-Gruppe in α-Stellung zur Aldehydgruppe, die dann normal zu einer Ketogruppe oxydiert wird:



Die Ketoaldehyde sind gleich nach erfolgter Destillation bewegliche gelbe Flüssigkeiten, deren Viscosität aber im Laufe von Stunden stark zunimmt, während gleichzeitig die gelbe Farbe blasser wird. Bei abermaligem Erhitzen werden sie wieder dünnflüssig. Es handelt sich offenbar um eine reversible Polymerisation, wie sie bei anderen Aldehyden auch bekannt ist.

Bei Oxydation in wäßriger Lösung sollte der freie β-Oxy-α-ketobutyraldehyd $CH_3.CHOH.CO.CHO$, entstehen. Dieser wurde nicht erhalten; vielmehr wurde ein schwach Se-haltiger siegellackähnlicher Stoff erhalten, der offenbar eine hochpolymere Verbindung darstellt und beim Versuch einer Depolymerisation sich zersetzte.

Der gleiche Stoff entsteht auch, und zwar in größerer Reinheit bei der Oxydation von Crotonaldehyd in 95%-iger Essigsäure mit SeO_2. Die Analyse zeigt die richtige Zusammensetzung, obwohl Spuren von Selen, die Rotfärbung hervorriefen, nicht zu entfernen waren.

Die Tabelle gibt einen Überblick über die mit SeO_2 erhaltenen Stoffe.

	Siedepunkt		Konsistenz (nach 9 Monaten)	d_4^{15}	Löslichkeit in H_2O	Dioxim	Bis-semicarbazon	2,4-Dinitrophenylhydrazon
β-Oxy-α-keto-butyr-aldehyd	—		Siegellack	—	—	—	—	—
Methyläther	138°/758 mm	54°/13 mm	Honig	1,12	groß	149°	203°	221°
Äthyläther	145°/760 mm	60°/12 mm	wie Glykol	1,09	1 : 10	—	—	230°
Isopropyläther	150°/760 mm	60°/11 mm	Honig	1,03	gering	—	—	238°
Essigsäureester	—	70°/11 mm	Harz	—	—	168°	—	232°

Oxydiert man in reinem Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, so wird nur ein kleiner Teil des Crotonaldehyds, dieser aber bis zu CO und CO_2 oxydiert. Der Rest wird in Crotonaldehyd-diacetat, $CH_3.CH{:}CH.CH{:}(O.CO.CH_3)_2$ verwandelt[1]).

Crotonaldehyddiäthyl- und dimethylacetal werden von SeO_2 nur angegriffen, wenn Wasser zugegen ist. Hierbei werden — durch selenige Säure katalysiert — die Acetale zu Crotonaldehyd und Alkohol verseift, deren Gemisch dann wie oben der SeO_2-Oxydation unterliegt.

Alle Oxydationen lassen sich durch Zusatz von Kaliumacetat stark beschleunigen bzw. bei tieferer Temperatur ausführen. Das gilt auch für die schon bekannte Oxydation des Essigsäureanhydrids zu Glyoxylsäure. Im experimentellen Teil ist deren Darstellung auf diesem Wege beschrieben.

Versuche, Crotonaldehyd mit Bleitetraacetat in der gewünschten Richtung zu oxydieren, führten nicht zum Ziel. Der Angriff erfolgte erst oberhalb 80° mit größerer Geschwindigkeit; er konnte durch Zusatz von Kaliumacetat erleichtert werden. Das mit sehr schlechter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt konnte bei 12 mm nicht unzersetzt destilliert werden. Der Zusammensetzung nach ist es so entstanden zu denken, daß sich 2 Acetoxyl-Reste an die Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds angelagert haben:

$$CH_3.CH{:}CH.CHO \longrightarrow CH_3.CH(OCOCH_3).CH(OCOCH_3).CHO$$

[1]) Vgl. Wegscheider u. Späth, Mh. Chem. 30, 825 (1909).

Ein ähnliches Additionsprodukt von ähnlichen Eigenschaften entsteht mit Bleitetraacetat auch aus dem Enolacetat des Crotonaldehyds, $CH_2{:}CH.CH{:}CH(OCOCH_3)$, das nach dem E.P. 493196 [1]) der Wacker-Gesellschaft aus Crotonaldehyd, Essigsäureanhydrid und Na-acetat leicht gewinnbar ist.

Dieses Enolacetat ist auch dadurch interessant, daß es sich schon kurz nach der Destillation polymerisiert. Die Polymerisation führt schließlich zu einem weißen, amorphen, kautschukartigen Produkt, das vermutlich den Bau eines Acetoxykautschuks besitzt:

$$-CH_2.CH{:}CH.\underset{\displaystyle O.CO.CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{:}CH.CH_2.\underset{\displaystyle O.CO.CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{:}CH.CH_2.\underset{\displaystyle O.CO.CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{:}CH-$$

Auf Zusatz von Säuren oder von $SbCl_3$ in Chloroform färbt es sich — vielleicht unter Essigsäureabspaltung — erst blau, dann schwarz; es wird sich ein hochpolymeres Polyen

$$(-CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}CH-)_n$$

bilden, das allerdings dann schnell verharzt.

Mit Maleinsäureanhydrid sollte das Enolacetat ein Addukt bilden. Statt dessen entsteht auch bei milden Bedingungen unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure ein ebenfalls hochpolymeres Produkt, das offenbar unter linearer Mischpolymerisation aus den Komponenten gebildet wurde.

Schließlich wurden noch — nur in losem Zusammenhang mit dem Bisherigen stehend — einige thermische Zersetzungen von Crotonaldehyd-Abkömmlingen vorgenommen. Das Ziel war dabei, aus den Acetalen des Crotonaldehyds zu Alkoxybutadienen zu gelangen. Nach einigen Patenten [2]) entstehen nämlich aus Aldehydacetalen ungesättigte Äther, wenn man ihre Dämpfe über gewisse Metallkatalysatoren leitet:

$$CH_3.CH{:}(O.C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2{:}CH.(O.C_2H_5) + C_2H_5OH$$

Entsprechend sollte Crotonacetal Äthoxybutadien geben:

$$CH_3.CH{:}CH.CH{:}(O.C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2{:}CH.CH{:}CH.(O.C_2H_5) + C_2H_5OH$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die CH_3-Gruppe, auch wenn sie durch die CH=CH-Gruppe von dem Acetal-C-Atom

[1]) C. **1939**, I, 796.

[2]) E.P. 345253 (C. **1931**, II, 311); F.P. 710662 (C. **1932**, I, 1438); DRP. 560354 (C. **1932**, II, 3960).

getrennt ist, noch aktiv genug ist, um sich an der Alkohol-Abspaltung durch Lieferung eines H-Atoms zu beteiligen. Die gewünschte Reaktion ließ sich nicht verwirklichen. Alle untersuchten Katalysatoren zersetzten bei den zum Eintritt einer Reaktion nötigen Temperaturen den Alkohol in Äthylen und Wasser, das sofort das Acetal verseift, so daß Äthylen, Wasser und Crotonaldehyd die einzigen Reaktionsprodukte waren. Das Crotonaldehyddiacetat zersetzte sich lediglich in Aldehyd und Essigsäureanhydrid.

Aus äußeren Gründen konnten diese Versuche im Sept. 1939 nicht weitergeführt werden.

Beschreibung der Versuche

A. Oxydation mit Selendioxyd

Die Reaktionen verlaufen besser, wenn man das Oxydationsmittel zu dem Aldehyd gibt als umgekehrt.

In einem Wittschen Kolben, der mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter versehen ist und in einem Ölbad hängt, werden 100 ccm Crotonaldehyd zum Sieden erhitzt. Andererseits löst man 55 g Selendioxyd in 100 ccm des Alkohols. Diese Lösung wird nun langsam unter dauerndem Umrühren zu dem siedenden Aldehyd zugetropft. Man verteilt die Zugabe etwa auf eine Stunde und kocht noch eine Stunde unter stetigem Rühren. Dann wird der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt, und es werden etwa 100 ccm der Flüssigkeit abdestilliert. Dabei wird immer noch etwas Selen abgeschieden. Jetzt wird etwas abgekühlt und dann i. V. weiter destilliert. Bei der Reinigung durch erneute Destillation empfiehlt es sich, den Kolben in ein angeheiztes Bad zu bringen. Auf diese Weise gelingt es, ohne Rückstand zu destillieren, da die Destillation gleichzeitig mit einer Entpolymerisation verbunden ist[1]).

I. β-Methoxy-α-keto-butyraldehyd

55,5 g Selendioxyd werden in 100 ccm Methanol gelöst und diese Lösung tropfenweise zu 100 ccm siedendem Crotonaldehyd zugegeben. Es wird solange am Rückfluß weiter gekocht, wie sich noch Selendioxyd jodometrisch feststellen läßt. Dann werden bei gewöhnlichem Druck etwa 120 ccm der Lösung abdestilliert. Hierbei werden weitere Mengen Selen abgeschieden. Bei der Hauptreaktion hatten sich 30,6 g, bei dem Abdestillieren weitere 8,3 g Selen gebildet. Damit

[1]) Vgl. Wohl u. Mylo, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1746 (1911).

waren von den angewendeten Mengen Selendioxyd 97% als Selen wiedergewonnen. Der Kolbeninhalt wurde nun i. V. weiter destilliert. Dabei ging ein geringer Vorlauf bis 60° und dann 45 g eines gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen 60–64° bei einem Druck von 16 mm über. Zum Schluß tritt wieder Zersetzung ein; der nicht destillierbare Rückstand beträgt 58 g.

100 g des gelben Öles wurden mit höherer Kolonne i. V. erneut destilliert. Dabei konnten neben einem erheblichen Vorlauf 68 g eines bei einem Druck von 13 mm bei 54—55° siedenden gelben, viscosen Öles gewonnen werden. Es blieb nur ein sehr geringer Rückstand von nur 4 g zurück. Das Reinprodukt nimmt in der Kälte ziemlich schnell sirupöse Konsistenz an. Gleichzeitig tritt eine wesentliche Farbaufhellung ein. Bei erhöhter Temperatur färbt sich das Produkt intensiv gelb. In der Kälte nimmt es wieder die schwach gelbe Farbe an.

Der Ketoaldehyd ist auch bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar. Der Siedepunkt liegt unter 758 mm bei 138°. Der Körper besitzt Aldehydcharakter und ist in frisch destilliertem Zustand in Wasser leicht löslich. Er mischt sich ferner in jedem Verhältnis mit Aceton, Alkoholen, Estern, Äthern, Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen usw., dagegen nicht mit Petroläther. In Alkoholen und in Wasser verschwindet mit dem Lösen die gelbe Farbe wegen Bildung eines Alkoholates bzw. eines Hydrates, während in den übrigen Lösungsmitteln die gelbe Farbe erhalten bleibt. Aber auch in indifferenten Lösungsmitteln tritt im Verlaufe von Stunden Polymerisation zu einer farblosen Form ein.

39,91 mg Subst.: 72,41 mg CO_2, 28,76 mg H_2O. — 38,02, 32,98 mg Subst. verbrauchten nach Vieböck 19,5 und 17,35 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_5H_8O_3$	Ber.	C 51,71	H 6,90	CH_3O 26,72
	Gef.	„ 49,5	„ 8,06	„ 26,25, 27,2

Die Analyse deutet darauf hin, daß der Körper noch wasserhaltig ist. Wie beim Methylglyoxal ist dieses offenbar durch einfache Destillation nicht zu entfernen. Beim Äthyläther dagegen (vgl. unten) konnte durch Destillation über $CaCl_2$ ein analysenreines Produkt gewonnen werden.

Der Ketoaldehyd reagiert mit Hydroxylamin, mit Semicarbazid, sowie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Mit allen drei Körpern bildet es gut krystallisierte Verbindungen.

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß 1 Mol des gelben Öles sich mit 2 Molen der betreffenden Körper umsetzt.

Zur Darstellung des Dioxims wurde wie folgt verfahren: 5 g Öl wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Dann wurde eine zweite Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhrhydrat und 10 g wasserfreiem Kaliumacetat in 25 ccm Wasser hergestellt. Nach dem Zusammengeben wurde die Lösung 24 Stunden in Eis stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich 8,5 g Oxim ausgeschieden, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (90—100°) rein waren und bei 149° schmolzen.

4,317 mg Subst.: 6,51 mg CO_2, 2,73 mg H_2O. — 39,8 mg Subst.: 6,43 ccm N (23°, 768 mm). — 48,4 mg Subst.: 20,17 ccm n/10-Thiosulfat (Vieböck).

$C_5H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 41,10	H 6,85	N 19,18	CH_3O	21,23
	Gef.	„ 41,13	„ 6,81	„ 19,30	„	21,25

Das Oxim ist in Wasser und Alkoholen gut löslich, weniger in Äther, kaum in Benzol und Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzin (90—100°).

Zur Darstellung des Semicarbazons wurden 4 g Öl in eine Lösung von 9,8 g Seimicarbazidchlorhydrat und 10 g wasserfreiem Kaliumacetat in 20 ccm Wasser eingetragen. Nach 4-tägigem Stehen in Eis hatten sich 0,58 g Semicarbazon ausgeschieden. Das gebildete Semicarbazon ist in allen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten verd. Alkohol. Zur besseren Reinigung wird in Alkohol mit etwas Tierkohle gekocht. Das so gereinigte und umkrystallisierte Produkt ist rein weiß und zeigt einen Schmelzpunkt von 203° u. Zers.

26,00 mg Subst.: 8,16 ccm N (20°, 760 mm).

$C_7H_{14}O_3N_6$ Ber. N 36,5 Gef. N 36,56

Zur Darstellung des 2,4-Dinitrophenylosazons werden 2,5 g Öl in 5 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wird eine solche von 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol, der einige Kubikzentimeter konz. Salzsäure zugesetzt sind, gegeben. Im Verlaufe von 24 Stunden scheiden sich 6,5 g Osazon aus; es wird am besten zweimal aus Dioxan-Wasser umgelöst und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 221°.

15,70 mg Subst.: 3,18 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{17}H_{16}O_9N_8$ Ber. N 23,54 Gef. N 23,59

Derselbe Ketoaldehyd mit den gleichen Eigenschaften wird aus der Dimethylacetalverbindung erhalten, wenn man wie folgt verfährt:

23,2 g Dimethylacetal des Crotonaldehyds werden zum Sieden erhitzt. Dann wird eine Lösung von 11,1 g Selendioxyd in 5 ccm Wasser zugegeben und etwa eine Stunde gekocht, bis sich kein Selendioxyd mehr nachweisen läßt. Es wird vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, wobei 7 g Selen erhalten werden. Das vom Selen befreite Reaktionsprodukt wird i. V. destiliert, wobei 4 g des gelben Öles erhalten werden konnten.

Wurde mehr Wasser zugegeben, dann wurde die Ausbeute schlechter, denn dann wurde in der Hauptsache ein nicht destillierbares Produkt erhalten, das dem Produkt glich, das aus Crotenaldehyd und wäßriger Selendioxydlösung erhalten wurde.

II. β-Äthoxy-α-keto-butyraldehyd

In völliger Anologie verliefen die Versuche, die in Gegenwart von Äthylalkohol als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Hier lagen die Ausbeuten an reinem Produkt durchschnittlich etwas höher, was nach den gemachten Erfahrungen wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß der Siedepunkt des Äthylalkohols höher als der des Methylalkohols liegt, so daß die Reaktionslösung auf höhere Temperatur erhitzt werden konnte.

55 g Selendioxyd wurden in 100 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und diese Lösung portionsweise zu 100 ccm siedendem Crotonaldehyd gegeben. Sofort setzt eine sehr lebhafte Selenabscheidung ein. Nach einstündigem Kochen war schon kein Oxydationsmittel mehr festzustellen. Nun wurde vom abgeschiedenen Selen (38,5 g = 97,5 %) abfiltriert und dann i. V. destilliert. Dabei wurden nach einem Vorlaufe, der aus Alkohol und Crotonaldehyd bestand, 54 g eines gelben Öles erhalten, das etwas höher, nämlich bei 60° unter 14 mm siedete, als das in Methanollösung erhaltene Produkt.

Zu einer siedenden Lösung von 55 g Selendioxyd in 100 ccm Äthylalkohol werden 100 ccm Crotonaldehyd zugegeben, so daß die Lösung in dauerndem Sieden bleibt. Auch hier setzt wieder eine sehr lebhafte Selenabscheidung ein. Es werden nach einstündigem Kochen 36 g Selen erhalten. Der Rest wird zunächst bis 100° bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, wobei weitere 3 g Selen gebildet wurden, und dann i. V. destilliert. Hier konnten bei einem Druck von 11 mm 58 g des gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen von 54—58° erhalten werden.

Das gleiche Reaktionsprodukt konnte dann erhalten werden, wenn Crotonaldehyddiäthylacetal mit Wasser und Selendioxyd behandelt wurde.

28,8 g Diäthylacetal wurden zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wird eine solche von 10 g Selendioxyd in 5 ccm Wasser eingetragen. Nach kurzer Reaktionszeit ist kein Oxydationsmittel mehr feststellbar. Nach dem Abtrennen des ausgeschiedenen Selens (7,1 g) wurden bei anschließender Vakuumdestillation 4,8 g des gelben Öles (59°/12 mm) erhalten.

Auch bei diesen Versuchen bleiben wie bei den entsprechenden Versuchen in methylalkoholischer Lösung ziemliche Rückstände bei der Vakuumdestillation als undestillierbar zurück. Gegen Ende der Destillation tritt immer starke Zersetzung unter Bildung von Selenwasserstoff ein, wodurch die letzten Teile des übergehenden Destillates rot gefärbt werden, da hier wohl wieder eine Zersetzung in Selen erfolgt. Diese Rückstandsbildung ist hauptsächlich auf zwei Gründe zurückzuführen. Zunächst einmal zeigen die erhaltenen Produkte große Neigung zur Polymerisation, und diese kann schon bei der Herstellung zu solchen Gebilden führen, die sich schließlich nicht mehr destillieren lassen. Dann aber wird bei der Oxydation nicht alles Selen abgeschieden. Ein Teil bleibt immer in irgendeiner Form gebunden in dem zu destillierenden Gemisch. Durch die hohe Erhitzung während der Destillation tritt hier nun die restliche Selenabscheidung ein. Dieses Selen wirkt nun dehydrierend auf die noch vorhandene Substanz ein, wobei diese zerstört und Selenwasserstoff gebildet wird.

Das Rohprodukt wurde in der beim Methyläther angegebenen Weise gereinigt. 100 g wurden zunächst mehrfach i. V. destilliert, bis sie konstant bei 59° bei 11 mm siedeten. Dann wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei der Siedepunkt bei 145° lag. Auch der Äthyläther wird bei längerem Stehen in der Kälte sehr sirupös und verliert an Farbe. Er ist nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, sondern ist etwa in 10 Teilen löslich. Mit Alkohol ist er in jedem Verhältnis mischbar. Beim Lösen in Wasser und in Alkohol verschwindet wieder die gelbe Farbe, während sie beim Lösen in Benzol beispielsweise zunächst bestehen bleibt.

42,62 mg Subst.: 84,65 mg CO_2, 31,73 mg H_2O.

$C_6H_{10}O_3$	Ber.	C 55,38	H 7,69	C_2H_5O	33,85
	Gef.	„ 54,20	„ 8,20		—

Die nach dieser Analyse noch wasserhaltige Substanz wurde über frisch entwässertem Calciumchlorid destilliert[1]) und abermals analysiert.

[1]) Vgl. Meisenheimer, Ber. dtsch chem. Ges. 47, 2635 (1912).

57,34 mg Subst.: 75,6 mg CO_2, 26,2 mg H_2O. — 29,51 mg Subst.: 13,49 ccm n/10-Thiosulfat (Vieböck).

Gef. C 55,3 H 7,84 C_2H_4O 33,33

An der Luft zieht der Körper stark Wasser an, denn nach mehrstündigem Stehen in offenen Gefäßen war der C-Gehalt wieder auf 54,18% gesunken, der H Gehalt auf 8,3% gestiegen.

Es war nicht möglich, von diesem Produkt ein krystallisiertes Oxim oder Semicarbazon zu erhalten. Dagegen konnte in der beim Methyläther angegebenen Weise ein sehr gut krystallisiertes Derivat des 2,4-Dinitrophenylhydrazins gewonnen werden.

2,5 g des Äthyläthers wurden in eine Lösung von 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 100 ccm Alkohol, der einige ccm Salzsäure zugesetzt waren, eingetragen. Nach einiger Zeit hatten sich 5,3 g Hydrazon ausgeschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Dioxan-Wasser bei 230° schmolzen.

29,15 mg Subst.: 5,72 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{16}H_{16}O_9N_8$ Ber. N 22,90 Gef. N 22,86

Spaltung des Äthoxyketobutyraldehyds mit Peressigsäure

13 g des frisch destillierten gelben Öles wurden mit 130 ccm 3,2 n Peressigsäure (dargestellt aus Essigsäureanhydrid und Perhydrol, bei Gegenwart von Schwefelsäure) versetzt. 10 Minuten nach dem Zusammengeben hat sich die Reaktionstemperatur von 22° auf 85° erhöht. Die Reaktionsmischung wird mit Eis gekühlt und eine Stunde sich selbst überlassen. Dann wird abdestiliert. Der Vorlauf wird in eine Calciumcarbonataufschwemmung gegeben und das Gemisch unter Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen wird das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt und die Lösung schwach mit Salzsäure angesäuert. Daraufhin werden 5 ccm Sublimatlösung zugegeben und wieder auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf fiel ein geringer Niederschlag von Calomel aus, der auf die Gegenwart von Ameisensäure hindeutet.

Als Hauptprodukt bei der Destillation der Oxydationsmischung konnten 8,5 g einer angenehm riechenden Flüssigkeit erhalten werden, die unter 12 mm bei 96—98° siedete.

Die Substanz besitzt Säurecharakter und erwies sich als α-Äthoxy-propionsäure. Zur Identifizierung wurde sie mittels Phosphortrichlorid in das Säurechlorid übergeführt. Dieses zeigte bei einem Druck von 12 mm einen Siedepunkt von 38—40°.

Das Säurechlorid wurde mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 63° schmolz.

31,06 mg Subst.: 77,88 mg CO_2, 21,65 mg H_2O.

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. C 68,4 H 7,7 Gef. C 68,38 H 7,8

Das auf diesem Wege erhaltene Äthyl-Milchsäureanilid gab mit dem aus α-Brompropionsäureanilid und alkoholischem Kali erhaltenen Produkt[1]) keine Depression.

III. Isopropyläther des β-Oxy-α-keto-butyraldehyds

Zu einer siedenden Lösung von 55 g Selendioxyd in 100 ccm Isopropylalkohol werden 100 ccm Crotonaldehyd in kleinen Portionen zugegeben. Es scheiden sich im Verlaufe eines zweistündigen Siedens 34 g Selen aus. Dann wird der Isopropylalkohol und der restliche Crotonaldehyd bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Bei dieser Destillation scheiden sich weitere 4,5 g Selen ab. Dann wird i. V. bei einem Druck von 11 mm weiter destilliert. Bei dieser Destillation werden nach einem geringen Verlaufe 60 g eines gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen von 56—60° erhalten.

100 g dieses gelben Reaktionsproduktes werden zunächst mit hoher Kolonne i. V. destilliert. Das reine Produkt besitzt bei einem Druck von 12 mm einen Siedepunkt von 60°. Es ist ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillierbar. Der Siedepunkt liegt unter 764 mm bei 150°.

Der Körper ist nur mehr wenig in Wasser löslich. Dagegen löst er sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln — genau wie der Methyl- und Äthyläther — teils mit gelber Farbe, teils farblos.

40,51 mg Subst.: 85,50 mg CO_2, 33,12 mg H_2O.

$C_7H_{12}O_3$ Ber. C 58,3 H 8,34 Gef. C 57,56 H 9,15

Ein krystallisierbares Oxim oder Semikarbazon konnte nicht erhalten werden. Dagegen bildete sich in der schon oft beschriebenen Weise ein 2,4-Dinitrophenylosazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Dioxan-Wasser einen Schmelzpunkt von 238° zeigte.

23,80 mg Subst.: 4,55 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{19}H_{20}O_9N_8$ Ber. N 22,24 Gef. N 22,27

IV. β-Acetoxy-α-keto-butyraldehyd

55 g Selendioxyd werden in 20 ccm Wasser gelöst. Dann werden etwa 25 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Man wartet, bis eine stürmische Reaktion einsetzt, und gibt dann weiter langsam Essigsäureanhydrid zu. Wenn keine Reaktion mehr

[1]) Bischof u. Hausdörfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2301 (1892).

erfolgt, werden noch 5—7% des Gesamtvolumens Essigsäureanhydrid zugesetzt. Im Verlaufe der Umsetzung hat sich fast alles Selendioxyd in fein verteilter Form wieder abgeschieden. Gibt man nun zu dieser Mischung in kleinen Portionen 100 ccm Crotonaldehyd, so setzt eine so stürmische Reaktion ein, daß man bei zu schneller Zugabe kühlen muß. Man vermeide jedoch auf jeden Fall ein zu heftiges Reagieren, da sonst eine von einer Gasentwicklung begleitete Verbrennung des Aldehyds einhergeht, wodurch die Ausbeuten wesentlich verschlechtert werden. Im Verlaufe der Reaktion färbt sich das vorher ausgeschiedene Selendioxyd schwarz. Zum Schluß wird noch etwa eine halbe Stunde gekocht. Dann wird vom ausgeschiedenen Selen (durchschnittlich 38—39 g) abfiltriert. Das Filtrat wird i. V. destilliert. Nach einem Vorlauf werden 40 g eines gelben Öles innerhalb der Siedegrenzen von 65—68° erhalten. Auch hier bleibt wie in allen ähnlichen Fällen im Destillationskolben ein beträchtlicher und undestillierbarer Rückstand zurück. Da auch in diesem Produkt immer noch geringe Mengen Selen enthalten sind, wird auch hier gegen Ende der Destillation die übliche Zersetzung unter Selenwasserstoffbildung beobachtet.

100 g des Rohproduktes werden wieder mehrfach destilliert, bis schließlich eine konstant bei 70°/11 mm siedende Fraktion gewonnen wird.

Der Ester besitzt starke Aldehydeigenschaften, reduziert ammoniakalische Silberlösung momentan in der Kälte. Er ist wasserlöslich und löst sich auch in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In Wasser und in Alkohol verschwindet wieder die gelbe Farbe. Bei längerem Stehen in der Kälte wird er unter Farbaufhellung zäh und fast fest.

33,67 mg Subst.: 61,50 mg CO_2, 16,44 mg H_2O. — 38,91 mg Subst. verbrauchten nach Kuhn und Roth[1]) 8,07 ccm n/30-NaOH.

$C_6H_8O_4$	Ber.	C 50,0	H 5,55	Acetyl 29,8
	Gef.	„ 49,9	„ 5,54	„ 29,7

Oxim: 10 g wasserfreies Kaliumacetat werden mit 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser gelöst. Dazu wird eine Lösung von 7 g des Reaktionsproduktes in 10 ccm Wasser gegeben. Nach einigem Stehen in Eis scheiden sich schöne Krystalle aus. Sie werden aus wasserhaltigem Alkohol umgelöst und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 168°.

[1]) Kuhn u. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1274 (1933).

31,65 mg Subst.: 48,02 mg CO_2, 16,41 mg H_2O. — 29,55 mg Subst. 4,12 ccm N (24°, 768 mm). — 41,85 mg Subst.: 7,23 ccm n/30-NaOH.

$C_6H_{10}O_4N_2$	Ber.	C 41,35	H 5,75	N 16,1	Acetyl 24,7
	Gef.	„ 41,38	„ 5,80	„ 16,2	„ 24,8

In gleicher Weise wie schon oft beschrieben, wird das 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten. Dieses Hydrazon zeigt nach dem Umlösen aus Dioxan-Wasser einen Schmp. von 232°.

Spaltung mit Wasserstoffperoxyd

15 g des Essigsäureesters werden in 100 ccm Eisessig gelöst und dazu in der Kälte 20 ccm 10%-iges Wasserstoffperoxyd gegeben. Nach einiger Zeit setzt eine sehr heftige Reaktion ein, die man durch Kühlung in mäßigen Grenzen hält. Das Reaktionsprodukt wird anschließend i. V. destilliert, wobei bei einem Druck von 11 mm 9 g eines bei 128—129° siedenden in der Kälte erstarrenden Produktes erhalten werden. Das Rohprodukt wird aus Petroläther umkrystallisiert und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 57° (Acetylmilchsäure, Schmp. 57—60°).

31,01 mg Subst.: 51,85 mg CO_2, 16,63 mg H_2O.

$C_5H_8O_4$	Ber.	C 45,45	H 6,06	Gef.	C 45,60	H 6,0

Zur weiteren Identifizierung wurde die Acetylmilchsäure mit PCl_3 in das Säurechlorid übergeführt. Dazu wurden 5 g in einem kleinen Destillierkolben mit 5 g Phosphortrichlorid versetzt und schwach erwärmt. Unter starker Salzsäureentwicklung trennt sich die zunächst homogene Mischung schließlich in zwei Schichten. Nach Beendigung der Reaktion wird i. V. destilliert, wobei 4 g Säurechlorid bei 57°/14 mm erhalten werden.

3,2 g dieses Säurechlorids werden in 150 ccm abs. Äther gelöst und dazu unter starker Eiskühlung eine Lösung von 3,7 g Anilin in 50 ccm abs. Äther gebracht. Das ausgeschiedene Gemisch von Anilid und Anilinchlorhydrat wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses chlorfrei ist. Das erhaltene Anilid wird aus Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt wird, umkrystallisiert und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 122°. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestelltem Acetylmilchsäureanilid[1]) ergab keine Depression.

38,91 mg Subst.: 90,98 mg CO_2, 21,93 mg H_2O.

$C_{11}H_{13}O_3N$	Ber.	C 63,77	H 6,28	Gef.	C 63,77	H 6,31

[1]) Anschütz u. Bertram, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3972 (1904).

V. Polymerer β-Oxy-α-keto-butyraldehyd

Dieser Stoff kann durch Oxydation von Crotonaldehyd mit Selendioxyd bei Gegenwart von Wasser oder Essigsäure hergestellt werden.

35 g Crotonaldehyd wurden zum Sieden erhitzt; in die siedende Lösung wurden 30 g selenige Säure eingetragen. Sofort begann eine sehr starke Selenabscheidung. Dann wurden 10 ccm Wasser zugefügt, worauf sich weiteres Selen abschied. Im ganzen wurden 17,8 g Selen erhalten. Beim Versuche einer Destillation gingen erst einige Kubikzentimeter über, die unveränderter Crotonaldehyd waren; beim weiteren Erhitzen trat Zersetzung ein.

Besser eignet sich die folgende Darstellungsmethode:

55 g Selendioxyd werden in 18 g Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 ccm Essigsäureanhydrid in kleinen Portionen zugegeben [1]). Die Reaktion braucht im Anfang einige Zeit, ehe sie in Gang kommt. Man gibt erst etwa 20 ccm des Anhydrids zu und wartet, bis die sehr stürmische Reaktion einsetzt. Dann gibt man in weiteren kleinen Portionen das restliche Anhydrid zu. Meistens fällt dabei das Selendioxyd wieder aus. Gibt man nun zu dieser Lösung Crotonaldehyd, so beginnt sofort die Selenabscheidung. Das Selen kann fast quantitativ wiedergewonnen werden. Der bei der Vakuumdestillation undestillierbare Rückstand bildet in der Wärme eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die in der Kälte zu einer glasartigen festen Masse erstarrt, die bequem im Mörser zerstoßen werden kann. Er ist von hellroter Farbe. Erhitzt man ihn auf höhere Temperatur, so tritt Zersetzung unter Entwicklung von Selenwasserstoff ein, da sich Spuren von Selen nicht restlos entfernen lassen.

Wie der folgende Versuch zeigt, kann die Oxydation auch in der Kälte durchgeführt werden.

39 g Selenige Säure werden in 100 ccm 96%-igem Eisessig gelöst und 50 ccm Crotonaldehyd zugegeben. Es tritt sofort Trübung und Selenabscheidung ein. Nach 3 Wochen kann kein Selendioxyd mehr festgestellt werden. Es wird noch eine weitere Woche stehen gelassen. Dann wird vom Selen, das sich in roter Form abgeschieden hatte, ab-

[1]) Unter Berücksichtigung des bei der Oxydation entstehenden Wassers bildet sich so eine 93%-ige Essigsäure.

gesaugt. Es konnten 22,6 g, d. h. 95,5% erhalten werden. Das stark rötlich gefärbte Filtrat, das etwa die Viscosität von konz. Schwefelsäure besitzt, wird einer Vakuumdestillation unterworfen. Auch hier läßt sich nur ein Vorlauf gewinnen. Der Rückstand stellt ein gleiches Produkt wie oben dar. Die rote Farbe ist auf Selen zurückzuführen; der Körper ist in Wasser, in Alkoholen, in Aceton usw. löslich. Er ist dagegen in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Läßt man eine alkoholische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sich am Rande des Gefäßes Selen in roter Form ab. Trotz dieser Tatsache gelang es nicht, das Produkt völlig selenfrei zu erhalten. Es wurde in Äthylalkohol gelöst und 5 Wochen stehen gelassen, wobei von Zeit zu Zeit in ein neues Gefäß umgeschüttet wurde. Zum Schluß schied sich kaum noch Selen ab. Darauf wurde der Alkohol i. V. abdestilliert. Trotzdem enthielt der Rückstand noch immer etwas Selen, da beim Erhitzen Selenwasserstoff gebildet wurde.

23,48 mg Subst.: 39,83 mg CO_2, 12,59 mg H_2O.

$C_4H_6O_3$ Ber. C 47,1 H 5,9 Gef. C 46,3 H 6,0

VI. Crotonaldehyddiacetat

Dieser Stoff wurde erhalten, als versucht wurde, Crotonaldehyd bei Gegenwart von viel Essigsäureanhydrid zu oxydieren. Es zeigte sich dabei, daß zwar das Oxydationsmittel schnell verbraucht wurde, daß aber überwiegend nicht Crotonaldehyd, sondern Essigsäureanhydrid angegriffen wurde. Es wurde dabei in Glyoxylsäure übergeführt. Das Diacetat entsteht auch ohne SeO_2 aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid.

Es wurde wieder eine bestimmte Menge Selendioxyd in Wasser gelöst und so viel Essigsäureanhydrid zugegeben, daß die Mischung etwa 50% davon enthielt. Gab man nun zu dieser Mischung Crotonaldehyd, so setzte sofort eine sehr stürmische Reaktion ein, wobei sich momentan schwarzes Selen abschied. Das Selen konnte völlig quantitativ erhalten werden. Arbeitete man nun dieses Produkt in der üblichen Weise auf, so erhielt man bei der Vakuumdestillation ein nicht polymerisierendes, wasserklares Destillat innerhalb der Siedegrenzen von 94—96° bei 11 mm.

26,98 mg Subst.: 55,23 mg CO_2, 16,84 mg H_2O. — 26,31 mg Subst.: 9,19 ccm n/30-NaOH.

$C_8H_{12}O_4$	Ber. C 55,81	H 6,98	Acetyl 50,0
	Gef. „ 55,83	„ 6,99	„ 50,1

Bei der Verseifung entsteht Crotonaldehyd, der mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin identifiziert werden konnte. Das erhaltene Hydrazon schmolz nach Umlösen aus Dioxan–Wasser bei 196°.

31,76 mg Subst.: 6,15 ccm N (24°, 765 mm).
$C_{10}H_{10}O_4N_4$ Ber. N 22,4 Gef. N 22,4

Wie sehr die Art der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Crotonaldehyd und Selendioxyd von der Zusammensetzung des Lösungsmittels aus Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Wasser abhängt, zeigt folgende Gegenüberstellung:

Teile			Reaktionsprodukte
Anhydrid	Essigsäure	Wasser	
65	35	—	Crotonaldehyddiacetat
20	80	—	Gemisch von Diacetat und Acetoxyketobutyraldehyd
5	95	—	Acetoxyketobutyraldehyd
—	95	5	Polymerer Oxyketobutyraldehyd

VII. Glyoxylsäure aus Essigsäureanhydrid

Im Verlaufe der Einwirkung von Bleitetracetat auf Crotonaldehyd konnte festgestellt werden, daß Gegenwart von Kaliumacetat die Reaktion wesentlich beschleunigt. Das gleiche gilt in den Fällen der Selendioxydeinwirkung. Hier kann man die Reaktionen bei Gegenwart von wasserfreiem Acetat bequem in der Kälte durchführen. Der Nachteil liegt nur darin, daß man das Selen z. T. in einer sehr fein verteilten Form erhält, die das Aufarbeiten sehr erschwert. Man ist daher gezwungen, am Ende der Reaktionen kurz aufzukochen. Die Reaktionsprodukte waren jedoch die gleichen.

Arbeitet man bei Anwesenheit von Acetaten, so darf man im Anfange die Reaktion nicht bei zu hoher Temperatur vornehmen. Insbesondere ist jedes Kochen von Anfang an zu vermeiden. Bei Anwesenheit von Acetaten verläuft die Reaktion mit Selendioxyd nämlich wesentlich heftiger. Es wird in den Fällen, in denen die Reaktion in der Siedehitze vorgenommen wird, stets eine starke Gasentwiklung beobachtet. Am besten kann man die Einwirkung an folgendem Beispiel erkennen.

Es ist bekannt, daß sich Essigsäureanhydrid bei längerem Kochen mit Selendioxyd zu Glyoxylsäure oxydieren läßt[1]).

[1]) Potowsky u. Lugowkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 852 (1935.) Die Tatsache, daß Essigsäureanhydrid im Gegensatz zu Essigsäure von SeO_2 angegriffen wird, ist schon lange bekannt. Sie wird benutzt, um einen evtl. Anhydridgehalt des Eisessigs festzustellen. [Klein, Ind. Engng. Chem. 2, 389 (1910)].

Mischt man Selendioxyd mit Essigsäureanhydrid, so ist auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte noch keine Reaktion zu bemerken. Gibt man nun ein wenig Kaliumacetat hinzu, so setzt sofort eine rote Selenabscheidung ein.

Eine recht gute Darstellungsmethode für Glyoxylsäure bietet die folgende Methode:

55 g Selendioxyd und 5 g Kaliumacetat werden in 200 ccm Essigsäureanhydrid von 60° eingetragen und dann 4 Stunden bei dieser Temperatur miteinander verrührt. Dann wird kurze Zeit unter weiterem Rühren gekocht, und darauf wird ein Teil des Essigsäureanhydrids bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Erst jetzt wird vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und weiter im Vakuum destilliert, bis kein Essigsäureanhydrid mehr übergeht. Man steigere die Temperatur des Heizbades nicht über 60°, da sonst die gebildete Glyoxylsäure leicht zersetzt werden kann. Zu dem Rückstand bei der Vakuumdestillation gibt man nun 50 ccm Wasser und kocht kurz auf, um das Glyoxylsäureanhydrid zu hydrolysieren. Zu der heißen Lösung gibt man nun eine heiß gesättigte Lösung von Bariumacetat in Wasser. Beim Abkühlen scheiden sich 40—60 g glyoxylsaures Barium in Form von großen Krystallen aus. Sie werden getrocknet und mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure zerlegt. Dann wird in Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Der Ätherrückstand bildet reine Glyoxylsäure, die nach kurzem Stehen über konz. Schwefelsäure erstarrt. Es werden etwa 15—20 g reine Glyoxylsäure erhalten. Von dieser Glyoxylsäure werden die folgenden Derivate erhalten.

Mit Hydroxylamin wird das Oxim, die Isonitrosoessigsäure gebildet[1]). Sie zeigt einen Schmelzpunkt von 135°. Mit Semicarbazid wird in der üblichen Weise ein Semicarbazon erhalten, das bei 223° schmilzt[2]). Das mit Aminoguanidin erhaltene Derivat, die Aminoguanidinglyoxylsäure zeigt einen Schmelzpunkt von 157°.

Aus allen Derivaten geht hervor, daß es sich bei dem erhaltenen Präparat um reine Glyoxylsäure handelt. Zum Vergleiche wurde Glyoxylsäure aus Dichloressigsäure hergestellt[3]), die die gleichen Derivate gab.

[1]) Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3363 (1910), Anm. 2.

[2]) Darapsky u. Prabhakar, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2617 (1912).

[3]) Doebner, Liebigs Ann. Chem. **311**, 130 (1900).

B. Crotonaldehyd und Bleitetracetat

25 g wasserfreies Kaliumacetat wurden in 150 ccm Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden 28 g frisch destillierter Crotonaldehyd und dann unter dauerndem mechanischem Rühren 120 g etwa 85%-iges Bleitetracetat im Verlaufe einer Stunde zugegeben. Die Reaktionsmischung wird durch Kühlen auf 25° gehalten. Nach 12-stündigem Rühren ist alles Bleitetracetat in Lösung gegangen. Die Mischung wird nun in 500 ccm Eiswasser gegossen und mit Bicarbonat neutralisiert. Nach der Neutralisierung der Essigsäure wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieben nur 14 g Rückstand, die sich i. V. (12 mm) nicht destillieren ließen, sondern beim Versuch einer Destillation verharzten.

29,11 mg Subst.: 54,28 mg CO_2, 17,43 mg H_2O. — 27,58 mg Subst.: 8,52 ccm n/30-NaOH.

$C_8H_{12}O_5$ (Diacetat des α,β-Dioxybutyraldehyds)

Ber. C 51,0 H 6,4 Acetyl 45,7 Gef. C 50,86 H 6,70 Acetyl 44,3

C. Enolacetat des Crotonaldehyds

Werden nach E.P. 493196[1]) 100 g wasserfreies Natriumacetat mit 120 g Crotonaldehyd und 220 g Essigsäureanhydrid längere Zeit miteinander gekocht, so erhält man bei der dort beschriebenen Aufarbeitung das Acetat der Enolform des Crotonaldehyds als ein Produkt, das bei 30 mm Druck bei 51—52° siedet. Der Körper polymerisiert sich sehr schnell und nimmt dabei ölige Beschaffenheit an. Im Verlaufe der Zeit scheiden sich amorphe, feste Bestandteile ab, die die gleiche Zusammensetzung wie der monomere Körper besitzen. Schließlich erstarrt alles zu einer kautschukähnlichen Masse.

Der entstandene monomere Körper, das Enolcrotonaldehydacetat, müßte mit Maleinsäureanhydrid eine Diensynthese eingehen können.

Gibt man zu 11,2 g Enolacetat portionsweise 9,8 g Maleinsäureanhydrid, so tritt sehr starke Erwärmung auf. Gleichzeitig nimmt man den Geruch von Essigsäure wahr. Das entstandene Reaktionsgemisch wird zunächst zähe und schließlich fest. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 184.

30,82 geb. Subst.: 65,15 mg CO_2, 12,95 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_5$ Ber. C 57,14 H 4,76 Gef. 57,65 H 4,70

Wird der Körper jedoch längere Zeit im Vakuumexciccator aufgehoben, so steigt unter Abgabe von Essigsäure der C-Gehalt auf 60,17%.

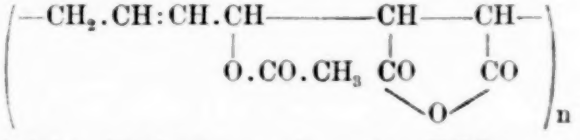
In gleicher Weise verläuft die Reaktion in ätherischer Lösung:

11,2 g frisch hergestelltes Enolacetat wurden in 50 ccm abs. Äther gelöst; dann wurde in kleinen Mengen die berechnete Menge Maleinsäureanhydrid zugegeben. Auch hier verlief die Reaktion wieder unter Wärmeentwicklung. Nach 24-stündigem Stehen wurde der Äther i. V. abdestilliert und der Kolbenrückstand 3 Stunden im Ölbad unter Vakuum auf 80° erhitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Reaktionsprodukt gleicht dem ohne Lösungsmittel erhaltenen; nur liegt der C-Gehalt noch höher

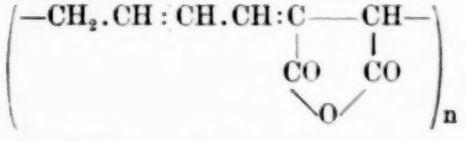
32,65 mg Subst.: 74,77 mg CO_2, 12,44 mg H_2O.

$C_8H_8O_3$ Ber. C 64,1 H 4,0 Gef. C 62,5 H 4,3

Statt einer zu einem Cyclohexanderivat führenden Dien-Synthese ist also offenbar unter Mischpolymerisation ein hochmolekularer Stoff, vielleicht folgender Zusammensetzung entstanden:



Er spaltet leicht Essigsäure ab unter Bildung einer neuen Doppelbindung, die mit der schon vorhandenen C=C-Doppelbindung und mit der einen Carbonylgruppe des Maleinsäureanhydrids konjugiert ist:



Versuche, die Reaktionsprodukte zu verseifen, führten zu ebenfalls hochmolekularen Stoffen, deren nähere Untersuchung unterblieb.

Mit Bleitetracetat trat das Enolacetat auf Grund seiner konjugierten Doppelbindung leicht in Reaktion, ohne daß aber auch hier einheitliche Körper gefaßt werden konnten:

22,4 g Enolacetat ($^1/_5$ Mol) wurden in 250 ccm Eisessig gelöst und dann portionsweise unter mechanischem Rühren mit 60 g 85%-igem Bleitetracetat versetzt. Bei jeder Zugabe trat starke Erwärmung auf. Nach dem Eintragen wurde noch eine Stunde gerührt und dann die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Die wäßrige Lösung wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit eisgekühter verd. Sodalösung bis zur völligen Entfernung der Essigsäure geschüttelt, über frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Ätherrückstand wurde bei einem Druck von 12 mm bis auf 150° erhitzt, ohne daß er sich dabei verflüchtigte; bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung unter Harzbildung ein. Ausbeute 24 g.

28,95 mg Subst.: 54,86 mg CO_2, 16,43 mg H_2O. — 27,51 mg Subst.: 10,41 ccm n/30-NaOH.

$C_{10}H_{14}O_6$	Ber.	C 52,2	H 6,1	Acetyl	56,2
	Gef.	„ 51,7	„ 6,3	„	54,3

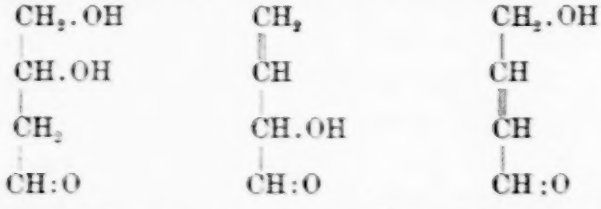
Nach dem Ergebnis der Analyse scheinen sich also 2 Acetoxylgruppen an die Doppelbindung des Enolacetates angelagert zu haben, wobei für die Konstitutionen des Reaktionsproduktes 3 Möglichkeiten bestehen:

$CH_2(O.OC.CH_3).CH(O.CO.CH_3).CH:CH.O.CO.CH_3$

$CH_2:CH.CH(O.CO.CH_3).CH.(O.CO.CH_3)_2$

$CH_2(O.CO.CH_3).CH:CH.CH.(O.CO.CH_3)_2$

Vielleicht liegt auch ein Gemisch der 3 Stoffe vor. Eine Entscheidung müßte sich durch Verseifung herbeiführen lassen, wobei folgende 3 Aldehyde entstehen sollten:



Diese Versuche konnten aus äußeren Gründen nicht mehr ausgeführt werden.

D. Versuche zur thermischen Spaltung von Crotonaldehydderivaten

Auf Grund von zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten z. B. E.P. 345253, F.P. 710602, DRP. 560345 kann man aus

Acetalen auf einfachem Wege ungesättigte Äther herstellen, indem man diese über geeignete Katalysatoren bei höherer Temperatur leitet. Als solche Katalysatoren werden fein verteilte Edelmetalle, Silber, Gold, Platin, Palladium usw., die auf Asbest niedergeschlagen werden, ferner aktive Kohle, Aluminiumoxyd, Silikagel usw. empfohlen.

Nach Vorbild derartiger Versuche wurde nun das Diäthylacetal des Crotonaldehyds über verschiedene Kalalysatoren geleitet. Die erwartete Reaktion

$$CH_3.CH{:}CH.CH{:}(O.C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2{:}CH.CH{:}CH.(O.C_2H_5) + C_2H_5OH$$

trat jedoch nicht ein, sondern es wurden als Endprodukte neben sehr hoch siedenden, anscheinend polymerisierten Bestandteilen Crotonaldehyd, Alkohol und in großer Menge Äthylen festgestellt. Diese Reaktion läßt sich nur so erklären, daß tatsächlich im Anfang eine Reaktion im Sinne der obigen Gleichung eintritt. Bei dieser Reaktion bildet sich nun einerseits der ungesättigte Äther, während auf der andern Seite Alkohol entsteht. Dieser Alkohol wird nun aber in Äthylen und Wasser gespalten. Dieses Wasser wirkt nun auf das Acetal verseifend ein, wobei dieses in Crotonaldehyd und Alkohol zerlegt wird. Es entsteht also erneut Alkohol, der wieder in Äthylen und Wasser gespalten wird, so daß neue Wassermengen für die Hydrolyse des Acetals gebildet werden.

Eine Zersetzung unter Bildung von Crotonaldehyd und Äthylen tritt nur dann ein, wenn solche Katalysatoren verwendet werden, die Alkohol in Äthylen umwandeln, also etwa beim Überleiten über Tonkugeln. Bei anderen Katalysatoren, z. B. bei Kaliumpyrosulfat, finden zwar bei erhöhter Temperatur ebenfalls Reaktionen statt, doch werden hier als Endprodukte nur harzartige Substanzen erhalten. Es wurden in dieser Richtung eine ganze Reihe von Versuchen mit Tonkugeln, Palladiumasbest, Kaliumpyrosulfat und Aluminiumoxyd bei Temperaturen von 150—400° ausgeführt, jedoch bei keinem Versuche wurden andere Ergebnisse erzielt.

Auch mit dem Dimethylacetal wurden einige Versuche unternommen, jedoch traten hier ebenfalls kaum Spaltungen auf. Vielmehr erfolgte ziemliche Verharzung, so daß diese Versuche nicht weiter fortgeführt wurden.

Schließlich wurde die thermische Zersetzung von Crotonaldehyddiacetat untersucht, und zwar mit dem Ziel, unter Abspaltung von Essigsäure zum Enolacetat zu gelangen:

$$CH_3.CH{:}CH.CH(O.CO.CH_3)_2 = CH_3{:}CH.CH{:}CH.(O.CO.CH_3) + CH_3COOH$$

In allen Fällen erfolgte statt dessen ein Zerfall in Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid:

$$CH_3.CH{:}CH.CH(O.CO.CH_3)_2 = CH_3.CH{:}CH.CH{:}O + (CH_3.CO)_2{:}O$$

Zusammenfassung

1. Crotonaldehyd ist gegen SeO_2 weitgehend beständig, wird aber bei Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Essigsäure in der Hitze leicht angegriffen.

2. Die Konstitution der Reaktionsprodukte wurde im Sinne der Formeln $CH_3.CH(OR).CO.CH{:}O$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CO.CH_3$) bewiesen. Als Beweis diente außer Analysen und Herstellung von Derivaten vor allem die Spaltung mit H_2O_2 zu $CH_3.CH(OR).COOH$ und Ameisensäure.

3. Die Reaktionen sind also so erfolgt, daß sich die Lösungsmittel an die C = C-Doppelbindung des Crotonaldehyds anlagern. Die dabei gebildeten β-substituierten Butyraldehyde werden in der α-Stellung zur Carbonyl-Gruppe oxydiert. Die CH_2-Gruppe wird dabei in eine CO-Gruppe verwandelt.

4. Von Bleitetracetat wird Crotonaldehyd schwer, sein Enolacetat dagegen leicht angegriffen. Die Reaktion besteht in beiden Fällen in einer Addition von 2 Acetoxylgruppen an eine Doppelbindung. Die reinen Reaktionsprodukte konnten nicht erhalten werden.

5. Das Enolacetat des Crotonaldehyds polymerisiert sich leicht zu einer kautschukähnlichen Masse. Mit Maleinsäureanhydrid bildet sich ein hochmolekulares Mischpolymerisat.

6. Die thermische und katalytische Zersetzung der Crotonaldehydacetale führt in der Hauptsache zu Äthylen und Crotonaldehyd.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Criegee angefertigt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für die zahlreichen Hinweise und Anregungen meinen Dank aussprechen.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Rostock und dem Organ.-Chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig

Umsetzungen von Formamid mit Carbonylverbindungen

Von **Bruno Schiedt**

(Eingegangen am 11. November 1940)

In einer Reihe von Arbeiten hat Leuckart gezeigt, daß Ketone und Aldehyde beim Erhitzen mit Ammoniumformiat in die Formylverbindungen der entsprechenden Amine übergehen[1]). Wallach hat später die Leukartsche Methode besonders bei hydroaromatischen Ketonen untersucht und den möglichen Reaktionsverlauf diskutiert[2]). Er deutete den Reaktionsmechanismus so, daß zunächst das Ammoniumformiat dissoziiert und Ammoniak sich an die C=O-Gruppe anlagert, dann wirkt die nun vorhandene Ameisensäure reduzierend auf die durch Anlagerung von NH_3 an C=O entstandene OH-Gruppe ein.

Die Formylierung des entstandenen Amins erfolgt sekundär und ist für den Reaktionsmechanismus unwesentlich.

Nun besteht aber auch die Möglichkeit, daß nicht Ammoniumformiat das wirksame Agens ist, sondern das daraus entstehende Formamid. Da heute Formamid wohlfeil zu haben ist, und sein hervorragendes Lösungsvermögen gegenüber dem Ammoniumformiat als wichtiger Vorteil anzusehen ist, erschien es von Interesse, die Einwirkung von Formamid auf Mono- und Dicarbonylverbindungen eingehend zu studieren.

Um so mehr, als nach Angaben von Leukart Anthrachinon und Fluorenon beim Erhitzen mit Ammoniumformiat zum größten Teil nur reduziert werden.

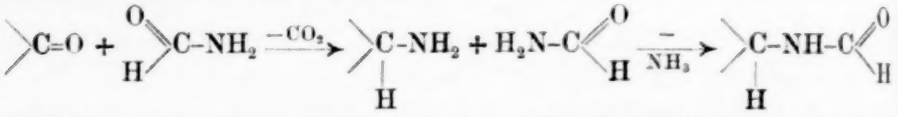
[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2341 (1885); **19**, 2128 (1886); **20**, 104 1887); **22**, 1409 (1889).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **269**, 347 (1892); **276**, 306 (1893); **300**, 283 (1898); **343**, 54 (1905).

Während vorliegende Untersuchung begonnen war, beschrieben auch Ingersoll[1]) und Mitarbeiter eine Modifikation der Leukartschen Aminsynthese unter Anwendung von Formamid, beschränkten sich jedoch nur auf einen Verbindungstyp.

Es wird im folgenden gezeigt, daß die „Formamid-Reaktion" zur Darstellung von Aminen und heterocyclischen Systemen mit ausgezeichnetem Erfolg verwendet werden kann, und zwar auch dann, wenn Ammoniumformiat nur reduzierend wirkt.

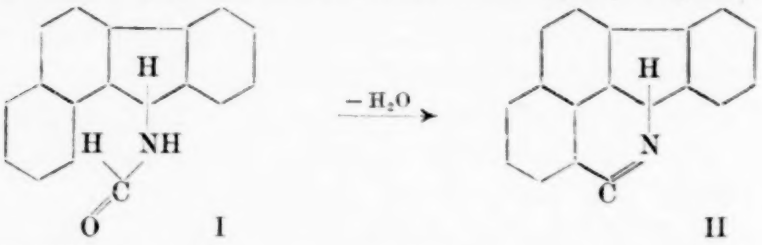
Erhitzt man Fluorenon mit Formamid, das im Überschuß angewendet, gleichzeitig als Lösungsmittel dient, so erhält man nach kurzer Reaktionsdauer eine schön krystallisierte farblose Substanz, die sich als Formylverbindung des 9-Amino-fluorens erwies. Nach dem Schema:



entsteht aus dem Keton unter CO_2-Abspaltung das entsprechende Amin, das in zweiter Phase durch Formamid formyliert wird.

Da die Verseifung des 9-Formylamino-fluorens zur freien Base leicht durchgeführt werden kann, ist diese Methode der einfachste Weg zur Darstellung von 9-Aminofluoren, das bisher nur durch Reduktion des Fluorenoxims erhältlich war[2]).

In gleicher Weise lassen sich mit vorzüglicher Ausbeute die noch unbekannten 1,2-Benzo- und 2,3-Benzo-fluorenyl-9-amine darstellen. Von besonderem Interesse erschien die Formylverbindung des Amino-1,2-Benzofluorens (I), das eine Bichler-Napieralskische Synthese[3]) eingehen und ein Isochinolinderivat (II) mit ankondensiertem Fluoren ergehen kann.



[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 1808 (1937).
[2]) R. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1437 (1925).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1903 (1893).

Die Reaktion verläuft jedoch nur in geringem Maße unter noch nicht genau erkannten Bedingungen in dieser Richtung und ist nicht immer reproduzierbar. Es gelang nur zweimal, eine krystallisierte Substanz zu isolieren, deren Analyse und Eigenschaften auf das erwartete Isochinolinderivat stimmen. Wenn auch mehrere Fälle bekannt sind, bei denen die Isochinolinsynthese aus Formyl-äthylaminen versagt oder minimale Ausbeuten liefert, so könnte dies im vorliegenden Fall auch mit dem räumlichen Bau des Fluorenskelettes zusammenhängen. Einen Hinweis dafür findet man in der Beobachtung, daß bei der Fluorenon-1-carbonsäure peri-Ringschlüsse nicht zu erzielen sind, die bei der Anthrachinon-1-carbonsäure und anderen offenkettigen aromatischen Keto-carbonsäuren leicht vor sich gehen[1]).

Die Einwirkung von Formamid auf Dicarbonylverbindungen, deren C=O-Gruppen nicht benachbart sind, führt in analoger Weise zu Di-formylaminoverbindungen. So entstehen aus 1,4-Naphthochinon das 1,4-Di-formylamino-naphthalin und aus Anthrachinon das in der periodischen Literatur noch nicht beschriebene 9,10-Diformylamino-anthracen. Das daraus durch Verseifung mit Alkali erhältliche 9,10-Diamino-anthracen ist wenig beständig. Es oxydiert sich leicht an der Luft und geht mit Mineralsäuren rasch in Anthrachinon über. Erhitzt man das hellrot gefärbte Diamin in hochsiedenden Lösungsmitteln, so scheiden sich beim Erkalten fast schwarze Krystalle aus, die sich nur zum Teil in Essigsäure lösen und dann in Anthrachinon übergehen. Wahrscheinlich liegt eine chinhydronartige Molekülverbindung vor. Im experimentellen Teil werden noch einige Derivate des Diamino-anthracens beschrieben.

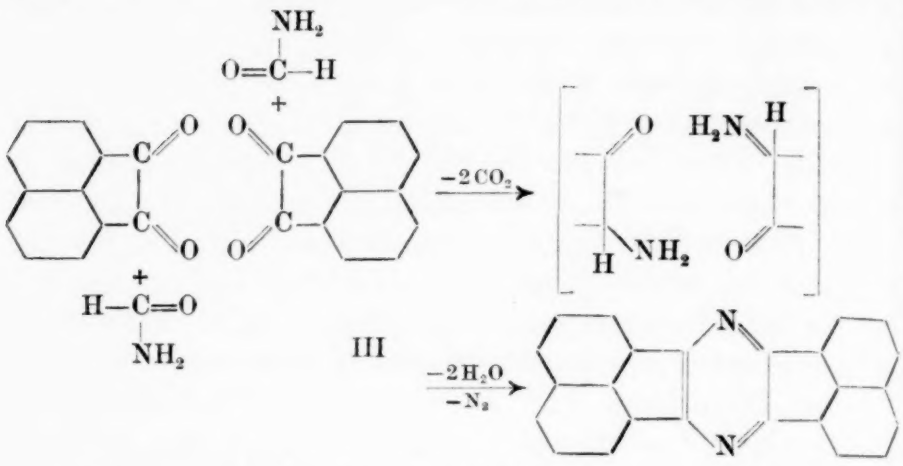
Die Umsetzung von o-Chinonen mit Formamid führt zur Bildung von heterocyclischen Ringsystemen. Wie am Beispiel des Acenaphthenchinons formuliert werden soll, reagieren dabei 2 Moleküle Chinon nach der Gleichung III.

Wie man beobachten kann, wird das zuerst in Substanz entstehende Dihydro-azin bei der Reaktionstemperatur leicht dehydriert.

Acenaphthenchinon geht beim Erhitzen mit Formamid zunächst in Lösung, dann wird die Mischung rot und unter

[1]) G. Goldschmidt, Mh. Chem. 23, 893 (1902).

Gasentwicklung (CO_2) scheidet sich die Dihydroverbindung in verfilzten roten Nadeln ab, die sich bei weiterem Erhitzen unter Dehydrierung in glänzende dunkelrote Krystalle verwandeln.



Das entstehende Di-acenaphtheno-pyrazin (III) ist früher von A. Schönberg[1]) durch Erhitzen des Chinons mit wäßrigem Ammoniak im Rohr im Gemisch mit anderen Substanzen erhalten worden.

Dihydro-phenanthrazin (Dihydro-diphenanthreno-pyrazin) erleidet beim Erhitzen keine Dehydrierung. Das bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Formamid entstehende Produkt ist tief braunrot gefärbt und wird erst durch Umkrystallisieren aus Tetralin zum gelben Azin[2]) dehydriert. Nimmt man zum Umkrystallisieren reines peroxydfreies Tetralin oder ein anderes Lösungsmittel, so verschwindet die Farbe des Rohproduktes nicht. Daraus folgt, daß es sich wirklich um einen Dehydrierungsvorgang handelt.

Die Reaktion zwischen Chrysenchinon und Formamid verläuft weniger glatt, zumal hier eine symmetrische und eine unsymmetrische Form des entstehenden Di-chryseno-pyrazins (IV) auftreten können, von denen aber nur eine gefunden wurde.

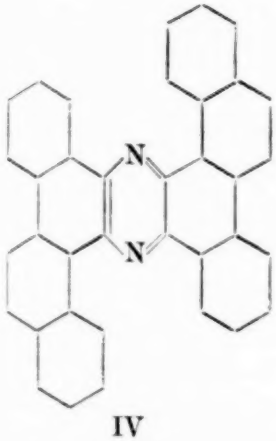
Daneben konnte noch eine Verbindung in geringer Menge isoliert werden, die nach Analyse und Eigenschaften das Formylderivat des Dihydro-azins ist. Hier ist also die Dihydrostufe so beständig, daß sie in sekundärer Reaktion formyliert wird.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 238 (1921).
[2]) Pschorr, Ber. dsch. chem. Ges. 35, 2739 (1902).

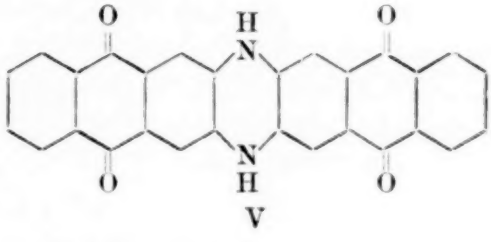
Außerordentlich beständig ist die Dihydrostufe in der Reihe der Anthrachinonazine, zu denen bekanntlich das Indanthrenblau gehört. Bei Verwendung der entsprechenden Anthra-dichinone war mit der „Formamidreaktion" eine neue Indanthrensynthese gegeben.

Indanthren selbst — das Dihydro-1 . 2,1′ . 2′-anthrachinonazin — kann allerdings so nicht erhalten werden, da man das als Ausgangsmaterial benötigte Alizarinchinon bislang nur in Lösung bekommen hat[1]). Dagegen konnte das bisher unbekannte lineare Anthrachin-dihydro-azin aus Hystazarinchinon[2]) und Formamid synthetisiert werden.

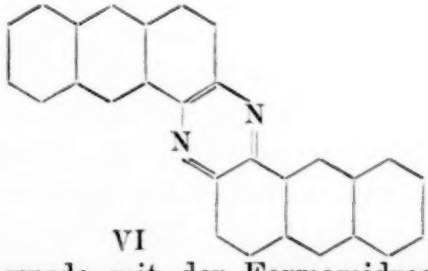
Das lineare Dihydro-anthrachin-azin (V) ist braun gefärbt; es zeigt sich wiederum die schon bekannte Tatsache, daß die blaue Farbe an die bisangulare Struktur, wie sie im Indanthren vorliegt, gebunden ist.



IV



V



VI

Die Indanthrenbildung wurde mit der Formamidreaktion schließlich noch auf einem Umweg durchgeführt.

1,2-Anthrachinon[3]) geht — wie zu erwarten war — beim Erhitzen mit Formamid über in ein bisangulares Di-anthracenopyrazin (VI), wobei wiederum 2 Formen auftreten können.

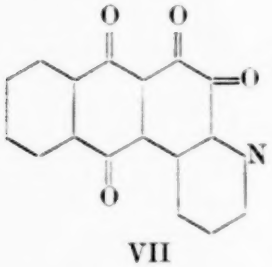
Das entstehende Produkt hat transagulare Struktur, denn es ist mit dem aus Indanthrenblau durch Zinkstaubdestillation erhaltenen Anthrazin[4]) identisch und läßt sich durch Oxydation

[1]) Dimroth u. Hilken, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3052 (1921).
[2]) Tanaka, C. 1925, I, 1427.
[3]) Lagodzinski, Liebigs Ann. Chem. **342**, 65 (1905).
[4]) R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3443 (1903).

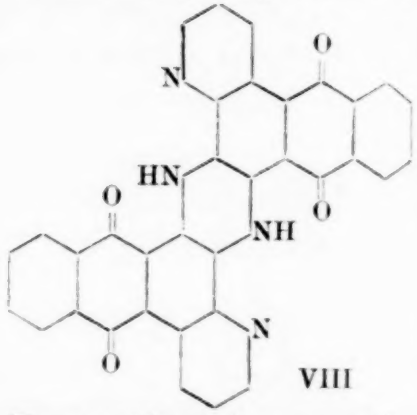
mit Chromsäure und anschließender Reduktion mit Chinolin nach R. Scholl[1]) in Indanthren überführen.

Wie schon erwähnt, ist Alizarinchinon in Substanz nicht beständig, wohl aber ist ein Derivat davon, das Alizarinblauchinon, gut zugänglich. Es ist ein Anthra-dichinon-chinolin der Formel (VII) und ist leicht aus Alizarinblau (Dioxy-anthrachinon-chinolin) durch Oxydation mit Salpetersäure erhältlich[2]).

Beim Erhitzen dieses Chinons mit Formamid wird neben viel Alizarinblau, das durch Reduktion entsteht, in geringer Ausbeute ein Produkt erhalten, das alkaliunlöslich ist und in seinem Verhalten und seiner Farbe dem Indanthren entspricht. Es ist als Indanthren-chinolin zu formulieren (VIII), wobei die Entscheidung zwischen cis- und trans-angularer Struktur nicht zu treffen ist.



VII



VIII

Eine Modifikation erfährt die Formamidreaktion, wenn die Umsetzung zwischen o-Chinon und Formamid in Gegenwart von Aldehyden erfolgt. Die Bildung von Azinen tritt dann zurück und es kommt zur Ausbildung des Oxazolringes, indem das vom Formamid halbseitig aminierte Chinon mit dem Aldehyd in Reaktion tritt, wie am Beispiel des Phenanthrenchinons und Benzaldehyds zu sehen ist (IX).

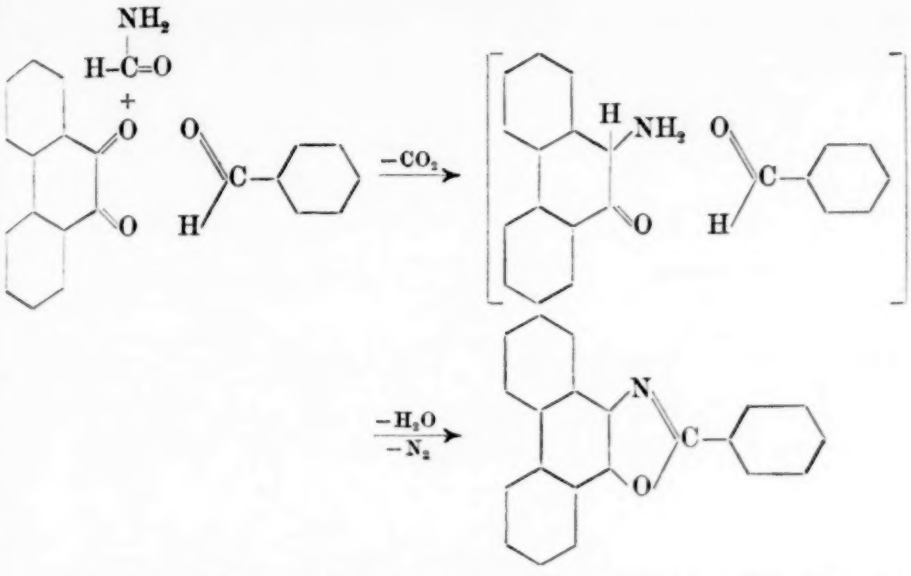
Die sich vom Phenanthrenchinon ableitenden Oxazolderivate sind früher durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Ammoniak und Aldehyden dargestellt worden, wobei je nach der Natur des Aldehyds und der Reaktionstemperatur neben anderen Produkten noch die entsprechenden Imidazole gebildet werden[3]).

---

[1]) R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3445 (1903).

[2]) Frdl. **8**, 338.

[3]) Japp u. Straitfield, J. chem. Soc. London **37**, 661 (1880); **39**, 255 (1881); Sircar, J. chem. Soc. London **123**, 1559 (1923); **127** 1048 (1925).



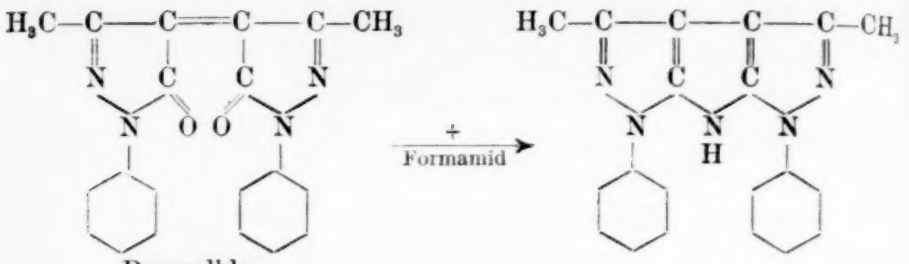
Die beschriebene Methode liefert dagegen nur Oxazole, die auch bei Verwendung von substituierten Aldehyden — es sind eine größere Anzahl geprüft und ihre Umsetzungen im experimentellen Teil beschrieben worden — in guter Reinheit und Ausbeute erhalten werden.

Zum weiteren Ausbau der Formamidreaktion war die Frage zu klären, ob auch solche Keto-Gruppen, die säureamidartig in heterocyclischen Systemen gebunden sind, die gleichen Umsetzungen mit Formamid eingehen. Das Ziel war, dadurch zu neuartigen heterocyclischen Ringsystemen zu gelangen, die durch folgende Formulierungen veranschaulicht werden (vgl. S. 210 oben).

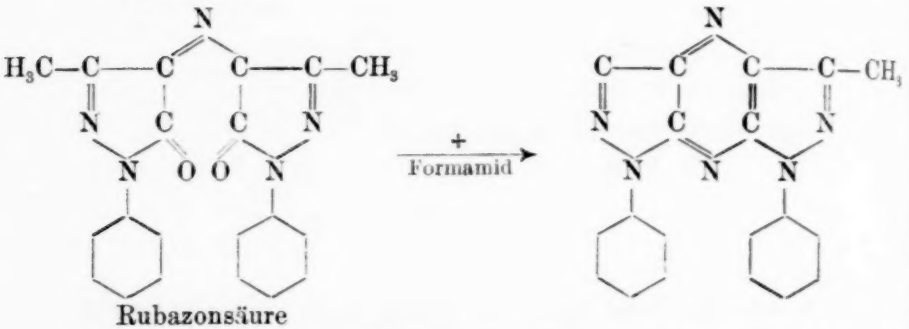
Die Reaktion zwischen der Pyrazolon-Keto-Gruppe und Formamid nimmt indessen nicht den gewünschten Verlauf. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (im folgenden einfach Pyrazolon genannt) mit Formamid wurde eine gut krystallisierte orangefarbene Verbindung erhalten, die nach Farbe, Alkalilöslichkeit und anderen Eigenschaften weder eine Ringbase noch eine Formylaminoverbindung sein konnte. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $C_{21}H_{18}N_4O_2$ zu. Formamid hat also hier in ganz anderer Weise reagiert und hat unter H_2O- und NH_3-Abspaltung 2 Moleküle Pyrazolon durch eine CH-Gruppe miteinander verbunden.

Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß L. Knorr[1]) eine nicht näher untersuchte Verbindung aus Phenylmethyl-

[1]) L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 238, 184 (1887).



Pyrazolblau



Rubazonsäure

pyrazolon, Chloroform und Alkali erhalten hatte, die sich als identisch mit der hier beschriebenen erwies. Claisen hat die gleiche Verbindung aus Pyrazolon und Orthoameisensäureester erhalten[1]). Ihr kommt die Struktur (X) zu.

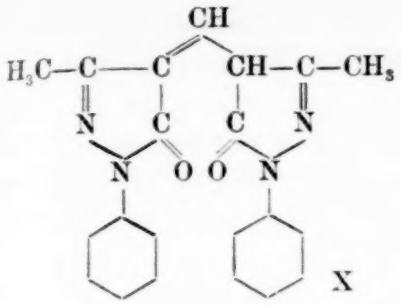
Aus dem Reaktionsgemisch konnte noch eine weitere Substanz isoliert werden, die in farblosen derben Rhomben krystallisiert und nach der Analyse 2 Wasserstoffe mehr enthält, also die Dihydroverbindung (XI) darstellt[2]).

Sicherlich ist sie in sekundärer Reaktion durch Hydrierung entstanden, die von Zersetzungsprodukten das Formamids bewirkt wurde. Durch milde Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, wird sie rasch dehydriert; das Gleiche wird durch Erhitzen auf 180° erreicht. Die Dihydroverbindung ist in Alkali leicht löslich; durch Säuren wird eine Substanz gefällt, die überraschender Weise durch Krystallform (dünne Nadeln) und Löslichkeit in Methanol vom Ausgangsmaterial verschieden ist. Sie hat die gleiche Zusammensetzung wie dieses, wird beim Erhitzen auf 220° dehydriert und läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von Ammoniak

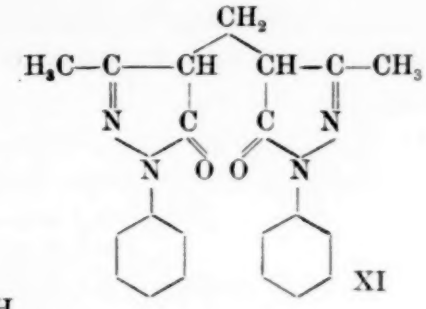
---

[1]) Claisen, Liebigs Ann. Chem. 297, 37 (1897).

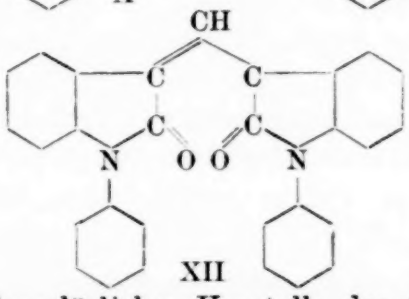
[2]) Pellizzari, Liebigs Ann. Chem. 255, 249 (1889) beschreibt eine aus Pyrazolon, Formaldehyd und Salzsäure erhaltene amorphe Substanz, der er die gleiche Struktur zuschreibt.



X



XI



XII

in die derben schwerlöslichen Krystalle des Ausgangsmaterials zurückverwandeln. Entweder liegen dimorphe Formen vor, oder — was wahrscheinlicher ist — sind hier Keto- und Enolform nebeneinander beständig.

Bei der Acetylierung geben beide Formen das gleiche in Alkali unlösliche Diacetat des Enols, das auch durch Reduktion von (X) mit Zinkstaub in Essigsäure und anschließender Acetylierung erhalten werden kann.

Wie zu erwarten war, setzen sich andere Pyrazolonabkömmlinge in gleicher Weise mit Formamid um. Sowohl 1,3-Diphenyl-pyrazolon als auch Phenylpyrazolon-carbonsäure geben gut krystallisierende gefärbte Produkte.

Die Reaktion scheint allgemeine Gültigkeit zu haben für Substanzen, welche die Gruppierung $—CH_2—CO—NH—$ besitzen, wobei die Einschränkung zu machen ist, daß letztere in einem Ring gebunden sein muß, denn Acetessigsäure-anilid läßt sich mit Formamid nicht in gewünschter Weise umsetzen, dagegen entsteht aus N-Phenyl-oxindol und Formamid eine krystallisierte gelbe Verbindung (XII), die den Pyrazolonderivaten analog gebaut ist.

Beschreibung der Versuche

9-Formylamino-fluoren

10 g Fluorenon werden mit 50 ccm Formamid zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten läßt man erkalten, wäscht

die ausgeschiedene Krystallmasse mit Methanol und löst aus Alkohol um. Lange glänzende farblose Nadeln. Schmp 210°. Ausbeute: 8—9 g.

3,750, 3,940 mg Subst.: 0,220, 0,235 ccm N (757 mm, 22°).
$C_{14}H_{11}NO$ (209) Ber. N 6,70 Gef. N 6,74, 6,92

9-Amino-fluoren

25 g Formylprodukt werden in eine Lösung von 40 g Ätzkali in 100 ccm Methanol eingetragen und 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ausgeäthert. Durch Einleiten von gasfr. HCl in die getrocknete Ätherlösung wird das Aminchlorhydrat als schwach gelbes Pulver gefällt. Zur Reinigung wird in heißem Wasser gelöst und von einer schmierigen Ausscheidung abgegossen. Aus dem mit Tierkohle behandelten Filtrat krystallisieren beim Erkalten glänzende Nadeln, der Rest wird mit konz. Salzsäure gefällt. Ausbeute 15—20 g.

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak heiß gelöst und in heißes Wasser gegossen. Die Base setzt sich als Öl ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Ligroin werden farblose Nadeln erhalten, die — in Übereinstimmung mit der Literatur[1]) — bei 62° schmelzen.

9-Formylamino-1,2-benzofluoren (I)

10 g 1,2-Benzofluorenon werden mit 50 ccm Formamid 1 Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die dunkelbraune Lösung. Das Rohprodukt wird mit Methanol gewaschen und aus Äthylglykol umkrystallisiert. Glänzende farblose Nadeln. Schmp. 268°.

3,995 mg Subst.: 0,198 ccm N (757 mm, 24°).
$C_{18}H_{13}NO$ (259) Ber. N 5,40 Gef. N 5,67

9-Amino-1,2-benzofluoren

20 g des Formylproduktes werden mit einer Lösung von 30 g Ätzkali in 150 ccm Methanol 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Benzol durchgeschüttelt und die Kalilauge abgetrennt. Die gewaschene und getrocknete Benzollösung wird mit ätherischer HCl versetzt, solange der aus-

[1]) R. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1437 (1925).

fallende Niederschlag nahezu farblos ist. Dieser wird in heißem Wasser gelöst, und aus der ev. filtrierten Lösung mit Ammoniak die Base als weißes Pulver gefällt. Aus Ligroin umkrystallisiert werden derbe Krystalle erhalten. Schmp. 151°. Gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Färbt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure violett.

3,762 mg Subst.: 0,200 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{17}H_{13}N$ (231) Ber. N 6,06 Gef. N 6,13

Chlorhydrat. Eine heiße Lösung der Base in verd. Essigsäure wird mit wenig verd. HCl versetzt. Beim Erkalten krystallisieren glänzende Nadeln. Schmp. 268° nach vorherigen Sintern mit Braunfärbung.

Pikrat. Aus den Komponenten in Alkohol. Gelbe derbe Rhomben. Schmp. 245° u. Zers.

Acetylderivat. Man erhitzt die Base mit Pyridin-Acetanhydrid. Das beim Erkalten sich ausscheidende Produkt wird aus Äthylglykol umkrystallisiert. Verfilzte Nadeln. Schmp. 282°.

3,760 mg Subst.: 0,172 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{19}H_{15}NO$ (273) Ber. N 5,13 Gef. N 5,19

9-Formylamino-2,3-benzofluoren

10 g 2,3-Benzofluorenon werden mit 75 ccm Formamid 1 Stunde erhitzt. Die dunkle heiße Lösung wird von einer geringen Abscheidung befreit. Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen. Aus Alkohol + Tierkohle umkrystallisiert werden verfilzte schneeweiße Nadeln erhalten. Schmp. 238°.

4,005 mg Subst.: 0,192 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{18}H_{13}NO$ (259) Ber. N 540 Gef. N 5,53

9-Amino-2,3-benzofluoren

Die Verseifung erfolgt wie bei dem Isomeren. Der mit ätherischer Salzsäure gefällte Niederschlag wird mit Wasser erhitzt, wobei sich die anfangs rote Lösung trübt und einen gelben Niederschlag abscheidet. (Er besteht zum größten Teil aus Benzofluorenon). Aus dem Filtrat wird mit Ammoniak die Base gefällt. Dünne verfilzte Nädelchen aus Ligroin. Schmp. 140°.

3,773 mg Subst.: 0,203 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{17}H_{13}N$ (231) Ber. N 6,06 Gef. N 6,20

Chlorhydrat: Verwachsene Nadeln (aus Wasser). Schmp. 261° nach vorh. Sintern.

Pikrat: Hellgelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 226° u. Zers.

Acetylderivat: Verfilzte Nadeln (aus Äthylglykol). Schmp. 270°.

3,725 mg Subst.: 0,168 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{19}H_{15}NO$ (273) Ber. N 513 Gef. N 5,22

Benzalverbindung. Eine heiße alkoholische Lösung der Base wird mit Benzaldehyd versetzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad scheidet sich die Benzalverbindung ab. Aus Toluol umkrystallisiert werden farblose Stäbchen erhalten. Schmp. 268°.

3,850 mg Subst.: 0,150 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{24}H_{17}N$ (319) Ber. N 4,39 Gef. N 4,51

9,10-Diformylamino-anthracen

20 g Anthrachinon werden mit 200 ccm Formamid 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das oben schwimmende Chinon verschwindet langsam, während sich gelbe Krystalle absetzen.

Nach dem Erkalten wird abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Die Verbindung ist selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln kaum löslich. Aus Formamid umkrystallisiert, werden gelbe lange Nadeln erhalten. Schm. 439°. Ausbeute: 22—25 g.

3,685 mg Subst.: 0,360 ccm N (753 mm, 23°).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ (264) Ber. N 10,60 Gef. N 10,85

Tetracetyl-diamino-anthracen

5 g des obigen Produktes werden mit 2 g wasserfreiem Na-acetat und 50 ccm Acetanhydrid gekocht bis Lösung eingetreten ist. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus Toluol umkrystallisiert. Gelb-grüne Stäbchen, deren Lösungen blau fluorescieren. Schmp. 273°.

3,607 mg Subst.: 0,236 ccm N (759 mm, 21°).

$C_{22}H_{20}O_4N_2$ (376) Ber. N 7,45 Gef. N 7,59

Monoformyl-9,10-Diaminoanthracen

10 g Ätzkali werden in 150 ccm Methanol gelöst, 10 g Diformyl-aminoanthracen eingetragen und zum Sieden erhitzt. Es tritt nach kurzer Zeit Lösung ein und alsbald scheiden sich orange-gelbe Krystalle aus. Nach 1 Stunde läßt man erkalten und saugt ab. Aus Äthylglykol umkrystallisiert werden orangefarbene glänzende Nadeln erhalten. Schmp. 292°.

Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Pyridin.

3,995 mg Subst.: 0,410 ccm N (757 mm, 22°).

$C_{15}H_{12}ON_2$ (230) Ber. N 11,87 Gef. N 11,95

Formyl-acetyl-diamino-anthracen. 2 g des obigen Produktes werden mit 30 ccm Pyridin + 5 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt. Es tritt Lösung ein, dann scheidet sich ein gelbes krystallines Pulver ab. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Schmp. 338° u. Zers.

3,885 mg Subst.: 0,355 ccm N (757 mm, 23°).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ (287) Ber. N 10,07 Gef. N 10,26

9,10-Diamino-anthracen

40 g Ätzkali werden in 100 ccm Methanol gelöst und 10 g Diformylaminoanthracen eingetragen. Es entsteht rasch eine dunkle braun-rote Lösung, die 1 Stunde zum Sieden erhitzt wird, wobei sich rote glänzende Krystalle abscheiden. Es wird heiß unter Luftabschluß abgesaugt und mit Metanol gewaschen. Die Krystallmasse wird in Aceton gelöst, wenn nötig filtriert und vorsichtig Petroläther zugesetzt. Dabei scheidet sich das Diaminoanthracen in glänzenden roten Blättchen ab. Schmp. 196°.

An der Luft oxydiert sich das Amin unter Dunkelfärbung; beim Umkrystallisieren aus Tetralin oder Nitrobenzol werden fast schwarze Nadeln erhalten. Von verd. Essigsäure wird das Amin mit intensiv grüner Farbe aufgenommen; setzt man zu dieser Lösung Mineralsäure zu, so verschwindet — besonders rasch beim Erwärmen — die grüne Farbe, und es scheiden sich fast farblose Nadeln von Anthrachinon aus.

3,521 mg Subst.: 0,410 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{14}H_{12}N_2$ (208) Ber. N 13,40 Gef. N 13,48

Harnstoffderivat. 2 g Diaminoanthracen werden in 150 ccm Aceton gelöst und mit 3 ccm Phenylisocyanat versetzt. Die Lösung färbt sich gelb, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird abgesaugt, in Pyridin warm gelöst und mit Methanol versetzt. Beim Stehen scheidet sich der Harnstoff in glänzenden gelben Blättchen ab. Schmp. 312°.

3,127 mg Subst.: 0,281 ccm N (756 mm, 22°).

$C_{28}H_{22}O_2N_4$ (446) Ber. N 12,56 Gef. N 12,73

Di-acenaphteno-pyrazin (III)

10 g reines Acenaphtenchinon werden in 150 ccm Formamid suspendiert, 5 ccm Eisessig zugegeben und auf 170° erwärmt. Das Chinon geht zunächst in Lösung, dann scheiden sich aus der dunkelroten Flüssigkeit blaßrote Nadeln aus, die sich bei weiterem Erhitzen in glänzende dunkelrote Krystalle umwandeln.

Wenn dieser Punkt erreicht ist, läßt man auf 80° abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Ausbeute: 6—7 g. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol werden stark glänzende Krystalle erhalten. Schmp. 438°.

Zu den Literaturangaben über Eigenschaften der Verbindung ist nichts hinzuzufügen.

3,760 mg Subst.: 0,285 ccm N (752 mm, 23°).
$C_{24}H_{12}N_2$ (328) Ber. N 8,53 Gef. N 8,65

In mit wenig konz. Schwefelsäure versetztem Eisessig löst sich das Azin in der Hitze mit gelber Farbe auf; beim Erkalten krystallisiert ein Sulfat in orangefarbenen Nadeln. Schmp. 286° u. Zers.

Di-(Bromacenaphteno)-pyrazin

5 g 5-Bromacenaphtenchinon werden mit 100 ccm Formamid auf 180° erhitzt. Während das Chinon in Lösung geht, scheidet sich eine rote voluminöse Masse ab. Das heiß abgesaugte Rohprodukt wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Rote verfilzte Nadeln. Schmp. 382°.

3,810 mg Subst.: 0,194 ccm N (757°, 20°).
$C_{24}H_{10}N_2Br_2$ (486) Ber. N 5,76 Gef. N 5,94

Di-phenanthreno-pyrazin (Phenanthrazin)

Beim Erhitzen von 10 g Phenanthrenchinon in 150 ccm Formamid + 10 ccm Eisessig auf 160° scheiden sich bald glitzernde Krystalle ab. Wenn das Chinon vollkommen verschwunden ist und die Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird noch heiß abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Der dunkelbraune Rückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Tetralin sofort hellgelbe glänzende Stäbchen, während aus anderen Lösungsmitteln stets braun-gelbe Krystalle erhalten werden. Schmp. 487° Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 tief kornblumenblau.

3,935 mg Subst.: 0,255 ccm N (757 mm, 20°).
$C_{28}H_{16}N_2$ (380) Ber. N 7,37 Gef. N 7,52

Di-chryseno-pyrazin (IV)

5 g Chrysenchinon, 100 ccm Formamid und 5 ccm Eisessig werden rasch auf 170° erhitzt. Das Chinon geht in Lösung, und aus der dunklen Flüssigkeit scheidet sich ein nahezu schwarzer Niederschlag ab. Man saugt rasch ab und erhitzt die gelb-braune milchige Mutterlauge (I) zur klaren Lösung.

Der Filterrückstand wird mit Aceton gewaschen, bis dieses nicht mehr dunkelgefärbt abläuft. Es bleiben dunkelbraune glänzende Blättchen zurück, die in reichlich Tetralin heiß gelöst werden. Beim Abkühlen krystallisiert das Di-chrysenopyrazin in gelben verwachsenen Stäbchen aus. Schmp. 418°. Ausbeute: 1 g. Die Substanz ist selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln recht schwer löslich; in besonders glänzenden Nadeln erhält man sie aus Trikresylphosphat. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: tief blau.

3,080 mg Subst.: 0,210 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{36}H_{20}N_2$ (480) Ber. N 5,83 Gef. N 5,98

Nebenprodukte. Die Mutterlauge (I) scheidet beim Abkühlen einen undeutlich krystallinen Niederschlag ab. Er wird mit etwa der 10-fachen Menge Eisessig zum Sieden erhitzt und heiß abgesaugt. Der Rückstand wird aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert und so in weichen, schwach gelben Nädelchen erhalten. Die Verbindung löst sich in konz. H_2SO_4 farblos; ist dies nicht der Fall, so wird sie in Formamid heiß gelöst und von einigen Kryställchen Azin abfiltriert. Das dann auskrystallisierende Produkt (0,3 g) ist rein. Schmp. 325°. Die Verbindung ist nicht näher untersucht worden.

Die Eisessig-Mutterlauge wird mit Wasser versetzt, der abgesaugte Niederschlag (2 g) in Pyridin gelöst und in der Siedehitze langsam Wasser zugetropft. Beim Erkalten krystallisieren glänzende Nadeln des Dihydro-diformyl-chrysenopyrazins, die nochmal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden. Stark glänzende hellbraune Nadeln. Schmp. 190°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schwach violett-blau.

3,990, 3,855 mg Subst.: 0,185, 0,182 ccm N (761 mm, 21°).

$C_{38}H_{22}N_2O_2$ (538) Ber. N 5,20 Gef. 5,48, 5,39

Bei der Darstellung eines Pikrates wurde ein bemerkenswerter Fall von Dimorphismus beobachtet.

Versetzt man eine heiße benzolische Lösung der Substanz mit benzolischer Pikrinsäure, so krystallisieren rasch dunkelgelbe Nadeln. Beim Stehen wandeln sich die Nadeln langsam in gut ausgebildete rot-orangefarbene Tafeln mit starkem Glanz um. Beide Formen schmelzen bei 205° zu einer roten Schmelze.

lin. Anthrachinon-dihydroazin (V)

5 g Hystazarin-chinon werden in 100 ccm Formamid auf 130° erhitzt. Es tritt zunächst Lösung ein, dann färbt sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung eines Niederschlages fast schwarz. Der gut abgesaugte Niederschlag wird in Eisessig + einigen ccm konz. Salzsäure einige Zeit stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Aceton ausgewaschen und der Rückstand aus Chinolin umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisiert das lineare Anthrachinon-dihydroazin in dunkelbraunen, schräg abgeschnittenen Stäbchen. Schmp. oberh. 400°.

3,886 mg Subst.: 0,220 ccm N.

$C_{28}H_{14}N_2O_4$ (442) Ber. N 6,33 Gef. 6,57

bis-ang. Di-anthraceno-pyrazin (VI) (Anthrazin)

5 g 1,2-Anthrachinon werden in 100 ccm Formamid + 5 ccm Eisessig auf 150° erhitzt. Unter Dunkelfärbung entsteht rasch eine breiige Masse; der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen, bis dies nicht dunkel abläuft. Der dunkelbraune Rückstand wird in Tetralin heiß gelöst, wobei sich die Farbe stark aufhellt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Produkt ist noch dunkel gefärbt. Durch Sublimation und anschließendes Umkrystallisieren aus Chlornaphthalin wird das Anthrazin in gelb-braunen Nadeln erhalten vom bekannten Schmp. 390°.

Indanthren

1 g des obigen Anthrazins wird in 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, in eine Lösung von 7,5 g Kaliumbichromat gegossen und 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird filtriert, und das getrocknete Produkt 1 Stunde mit Chinolin zum Sieden erhitzt, wobei eine blaue Lösung entsteht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Indanthren in bronceglänzenden wimperformigen Nadeln ab.

Indanthren-chinolin (VIII)

10 g Alizarinblauchinon werden in 150 ccm Formamid 10 Minuten auf 150° erhitzt. Der abgesaugte Niederschlag wird so lange mit verd. Ammoniak ausgezogen, bis es nicht mehr blau abläuft. Dann wird der Rückstand mit Aceton gewaschen und aus Chinolin umkrystallisiert. Blaue, grünlich schimmernde Nädelchen. Schmp. oberh. 400°.

4,115 mg Subst.: 0,375 ccm N.

$C_{34}H_{16}O_4N_4$ (544) Ber. N 10,37 Gef. N 10,55

1. 2-Phenyl-chryseno-oxazol

2,5 g Chrysenchinon und 2 ccm Benzaldehyd werden mit 40 ccm Formamid erhitzt. Das Chinon geht zunächst mit roter Farbe in Lösung, bei etwa 160° wird die Flüssigkeit bräunlich, und es beginnen sich Nadeln auszuscheiden, die das Reaktionsgemisch rasch zu einem Brei gestehen lassen. Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt wird aus Xylol umkrystallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 286°, Ausbeute: 2,5 g.

3,785 mg Subst.: 0,135 ccm N (752 mm, 20°).

$C_{25}H_{15}NO$ (345) Ber. 4,06 Gef. N 4,11

In Alkohol, Aceton, Äther ist die Substanz kaum löslich, gut löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit bläulicher Fluorescenz. In konz. H_2SO_4 löst sie sich mit gelbgrüner Farbe und stark blau-grüner Fluorescenz.

In mit konz. H_2SO_4 versetztem Eisessig löst sich das Oxazol in der Hitze leicht auf, beim Abkühlen krystallisieren gelbe Nadeln eines Sulfates, das schon von Alkohol rasch zerlegt wird.

2. 2-(p-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol

1,3 g Chrysenchinon werden mit 1 g p-Nitrobenzaldehyd und 40 ccm Formamid auf 180° erhitzt. Aus der dunklen Lösung scheiden sich schon in der Hitze gelbe Nadeln ab, die beim Abkühlen rasch zunehmen. Das Rohprodukt (1,6 g) wird mit Aceton gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 318°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: braun-rot ohne Fluorescenz.

3,875 mg Subst.: 0,245 ccm N (752 mm, 21°).

$C_{25}H_{14}N_2O_3$ (390) Ber. N 7,18 Gef. N 7,26

3. 2-(m-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol

Die Darstellung erfolgt wie unter 2. bei Verwendung von 1 g m-Nitrobenzaldehyd. Das Rohprodukt wird mit wenig Äthylglykol ausgekocht und der Rückstand aus Toluol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 276°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: hellgrün ohne Fluorescenz.

3,850 mg Subst.: 0,245 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{25}H_{14}N_2O_3$ (390) Ber. N 7,18 Gef. N 7,39

4. 2-(3′-Oxy-4′-methoxy-phenyl)-chryseno-oxazol

1,3 g Chrysenchinon werden mit 1 g 3-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und 40 ccm Formamid erhitzt. Es krystallisieren rasch glänzende Nadeln. Die Substanz scheidet sich beim Umkrystallisieren häufig in zähen Öltropfen ab, in feinen, fast farblosen Nadeln erhält man sie aus Äthylglykol beim Anspritzen mit Wasser. Schmp. 260°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: gelb-grün mit blau-grüner Fluorescenz.

4,085 mg Subst.: 0,130 ccm N (752, 21°).

$C_{26}H_{17}O_3N$ (391) Ber. N 3,58 Gef. N 3,65.

Acetylderivat. 0,2 g der obigen Substanz werden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 3 ccm Acetanhydrid erhitzt. Nach dem Erkalten ist ein Krystallbrei entstanden. Aus Toluol wollige Nadeln vom Schmp. 225°.

4,240 mg Subst.: 0,120 ccm N (752 mm, 21°).

$C_{28}H_{19}O_4N$ (433) Ber. N 3,23 Gef. N 3,25

5. 2-(3′-Methoxy-4′-oxy)-chryseno-oxazol.

Das Gemisch von 1,3 g Chrysenchinon, 2 g Vanillin (größerer Überschuß) und 40 ccm Formamid wird erhitzt, bis die anfangs rote Lösung grünlich-braun geworden ist. Das häufig erst beim Reiben auskrystallisierende Rohprodukt wird wie unter 4. umkrystallisiert. Schmp. 240°. Die Substanz löst sich mit gelber Farbe in verd. Natronlauge. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: oliv-grün mit grüner Fluorescenz.

3,980 mg Subst.: 0,130 ccm N (752 mm, 22°).

$C_{26}H_{17}O_3N$ (391) Ber. N 3,58 Gef. N 3,79

6. 2-(3′,4′-Methylendioxyphenyl)-chryseno-oxazol

Darstellung wie unter 1. bei Verwendung von 1 g Piperonal. Das Rohprodukt wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Schwach gelb-grüne Nadeln vom Schmp. 271°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: grün mit blau-grüner Fluorescenz.

3,890 mg Subst.: 0,130 ccm N (752 mm, 23°).

$C_{26}H_{15}O_3N$ (389) Ber. N 3,60 Gef. N 3,81

7. 2-Furyl-chryseno-oxazol

Zur Darstellung wie unter 1. werden 2 g frisch destilliertes Furfurol verwendet. Aus Äthylglykol werden schwach gelbe verfilzte Nadeln erhalten. Schmp. 219°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schwach gelb-grün mit blau-grüner Fluorescenz.

3,886 mg Subst.: 0,140 ccm N (759 mm, 20°).

$C_{23}H_{13}O_2N$ (335) Ber. N 4,18 Gef. N 4,19

8. 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-chryseno-oxazol

Bei Verwendung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd erfolgt die Darstellung nach 1. Aus Xylol werden schwach gelbe Nadeln erhalten. Schmp. 270°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: grün mit leuchtend gelb-grüner Fluorescenz.

3,980 mg Subst.: 0,252 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{27}H_{20}ON_2$ (388) Ber. N 7,22 Gef. N 7,35

9. 2-(o'-Oxyphenyl)-phenanthreno-oxazol

1 g Phenanthrenchinon, 2 g Salicylaldehyd und 25 ccm Formamid werden erhitzt, bis sich aus der klaren Lösung Krystalle abzuscheiden beginnen. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äthylglykol heiß gelöst und von etwas mitentstandenem Diphenanthreno-pyrazin abfiltriert. Lange glänzende farblose Nadeln. Schmp. 235°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schwach blau mit intensiv blauer Fluorescenz.

3,875 mg Subst.: 0,155 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{21}H_{13}O_2N$ (311) Ber. N 4,50 Gef. N 4,65

10. 2-(o'-Methoxyphenyl)-phenanthreno-oxazol

Die Darstellung und Reinigung ist bei Verwendung von 2,3 g Anisaldehyd wie bei 9. Schwach gelbe wollige Nadeln. Schmp. 220°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: schwach blau mit intensiv blauer Fluorescenz.

3,820 mg Subst.: 0,145 ccm N (758 mm, 20°).

$C_{22}H_{15}O_2N$ (325) Ber. N 4,31 Gef. N 4,41

11. 2-(p'-Nitrophenyl)-phenanthreno-oxazol

Das aus 2,5 g p-Nitrobenzaldehyd nach 9. dargestellte Rohprodukt krystallisiert aus Pyridin in verfilzten gelben Nädelchen. Schmp. 272°. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4: braunrot ohne Fluorescenz.

3,875 mg Subst.: 0,245 ccm N (752 mm, 21°).

$C_{25}H_{14}N_2O_3$ (390) Ber. N 7,18 Gef. N 7,23

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon + Formamid

10 g Phenyl-methylpyrazolon werden mit 15 ccm Formamid erhitzt bis eine klare rote Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen krystallisieren zunächst glänzende orangefarbene Nadeln, dann scheidet sich eine hellere verfilzte Krystallmasse ab. Der

Brei wird scharf abgesaugt und mit so viel Alkohol erwärmt, bis der hellere Teil in Lösung gegangen ist. Der Rückstand wird aus viel Alkohol oder besser Äthylglykol umkrystallisiert. Orangefarbene glänzende Stäbchen, Schmp. 181°. Das Di-(1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methen (X) löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, in alkoholischem wäßrigem Alkali ist es ebenfalls mit gelber Farbe löslich und fällt beim Ansäuern wieder aus.

5,787 mg Subst.: 14,930 mg CO_2, 2,640 mg H_2O. — 4,085 mg Subst.: 0,558 ccm N (756 mm, 21°).

$C_{21}H_{18}N_4O_2$ (358)	Ber.	C 70,33	H 5,03	N 15,64
	Gef.	„ 70,42	„ 5,11	„ 15,72

Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisieren beim Erkalten verfilzte, nur schwach gefärbte Nadeln. Die methylalkoholische Lösung dieser Substanz scheidet beim Stehen, rascher beim Erwärmen derbe farblose Krystalle ab, die nun in Alkohol sehr schwer löslich sind. Zum Umkrystallisieren wird in Eisessig heiß gelöst und vorsichtig Wasser zugesetzt. Es krystallisieren langsam schön ausgebildete Rhomben, die das Dihydroprodukt der gefärbten Verbindung, das Di-1-(phenyl-3-methy-5-pyrazolonyl)-methan (XI) darstellen.

5,244, 5,315 mg Subst.: 13,410, 13,630 mg CO_2, 2,650, 2,670 mg H_2O. 3,826 mg Subst.: 0,520 ccm N (756 mm, 21°).

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ (360)	Ber.	C 69,97	H 5,56	N 15,56
	Gef.	„ 69,80, 69,95	„ 5,66, 5,62	„ 15,64

Die Dihydroverbindung schmilzt bei 220—225° zu einer gelb-roten Schmelze. Hält man kurze Zeit auf dieser Temperatur und krystallisiert dann aus Alkohol um, so resultieren die orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 181°. In Alkohol, Aceton, Benzol ist sie sehr schwer löslich, gut in Eisessig, Pyridin und Natronlauge. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern eine gallertige Masse ab, die rasch krystallinen Charakter annimmt. Der Niederschlag ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Alkohol leicht löslich, daraus werden auf Zusatz von Aceton glänzende Stäbchen, aus verd. Alkohol feine Nadeln erhalten. Bei 240—260° erfolgt Dehydrierung und Umwandlung in die orangefarbene Verbindung vom Schmp. 181°.

Diacetylderivat der Dihydroverbindung. Beide Isomere liefern das gleiche Diacetylderivat durch kurzes Er-

hitzen mit Pyridin-Acetanhydrid. Nach dem Erkalten wird durch vorsichtigen Eiswasser-Zusatz das Acetylprodukt in Nadeln abgeschieden.

Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. 157°.

3,715 mg Subst.: 0,408 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{25}H_{24}O_4N_4$ (444) Ber. 12,61 Gef. 12,64

Reduktion des Di-„pyrazolon"4,4'-methen

3 g der orangefarbenen Verbindung werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst und soviel Zinkstaub nach und nach zugesetzt, daß die Lösung nach einigen Minuten nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dann wird vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser ein fast farbloser Niederschlag abgeschieden. 2 g des getrockneten Produktes werden mit 30 ccm Pyridin-Acetanhydrid erhitzt, und das Reaktionsprodukt mit Eiswasser abgeschieden.

Aus Alkohol farblose Nadeln, die sich nach Schmp. (157°) und Mischschmp. (157°) identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Diacetylprodukt.

Bis-(3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methen

5 g 3-Methylpyrazolon werden mit 10 ccm Formamid bis zur Lösung erhitzt. Die orangefarbene Flüssigkeit beginnt Blasen zu werfen und derbe Krystalle abzuscheiden. Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert und so in kleinen orange-gelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 310° u. Zers.

3,548 mg Subst.: 0,840 ccm N (759 mm, 23°).

$C_9H_{10}O_2N_4$ (206) Ber. N 27,18 Gef. N 27,28

Bis-(1,3-Diphenyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methen

10 g Diphenylpyrazolon werden mit 20 ccm Formamid erhitzt. Das Pyrazolon geht rasch in Lösung, dann scheiden sich Krystalle ab; die dadurch schnell erstarrende Masse wird nach dem Erkalten mit Methanol verrührt und aus Xylol umkrystallisiert.

Rot-gelbe seidig-glänzende Nadeln vom Schmp. 250°.

3,716 mg Subst.: 0,395 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{31}H_{22}O_2N_4$ (466) Ber. N 12,02 Gef. N 12,24

4,4'-Methenyl-1,1'-phenyl-5,5'-pyrazolon-3,3'-dicarbonsäure

5 g Phenylpyrazoloncarbonsäure werden mit 20 ccm Formamid vorsichtig erhitzt. Zunächst entsteht eine gelb-rote Lösung, die bei weiterem Erhitzen plötzlich zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol verrührt und gewaschen.

Die aus gelben Nädelchen bestehende Dicarbonsäure ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Sie schmilzt bei 248° u. Zers. Die Verbindung löst sich leicht in Soda und Alkali mit orange-gelber Farbe, beim Ansäuern fällt eine gallertige Masse, die beim Stehen und Erwärmen rasch krystallinen Charakter annimmt.

3,720 mg Subst.: 0,440 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{21}H_{18}O_6N_4$ (416) Ber. N 13,46 Gef. N 13,62

Bis-(N-Phenyl-oxindolyl)-methen (XII)

5 g N-Phenyl-oxindol[1]) werden mit 10 ccm Formamid 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren braune Stäbchen. Es wird noch warm abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt wird in Pyridin heiß gelöst und vorsichtig Methanol zugesetzt. Es scheiden sich langsam gelb-braune glitzernde Krystalle ab. Schmp. 309°.

3,885 mg Subst.: 0,223 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{29}H_{20}O_2N_2$ (428) Ber. N 12,61 Gef. N 12,66

[1]) R. Stollé, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2120 (1914).

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany